

Magneto-optische und magnetische Untersuchungen an MBE gewachsenen MnS- und MnCrS-Strukturen

**Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

dem

**Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg**

vorgelegt von
Manuel Demper
aus Marburg/Lahn

Marburg/Lahn, 2011

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität als Dissertation
angenommen am: 03.11.2011

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfram Heimbrod
Zweitgutachter: Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2011

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen des Magnetismus	3
2.1. Theorie isolierter magnetischer Momente	3
2.1.1. Diamagnetismus	3
2.1.2. Paramagnetismus	5
2.2. Kollektiver Magnetismus	8
2.2.1. Ferromagnetismus	8
2.2.2. Antiferromagnetismus	12
2.2.3. Ferrimagnetismus	16
3. Magnetische Halbleiter	19
3.1. Grundlagen der Halbleiterphysik	19
3.1.1. Kristalline Strukturen	19
3.1.2. Halbleiter	21
3.2. Vom $\text{II}(\text{Mn}^{2+})\text{VI}$ -Halbleiter zum Manganchalkogenid	22
3.2.1. Der verdünnt magnetische Halbleiter	22
3.2.2. Manganchalkogenide	24
3.2.3. Magnetische Ordnung in Manganchalkogeniden	26
3.2.4. Magnetische Kopplung	28
4. Experimenteller Zugang	33
4.1. Optische Verfahren	33
4.1.1. Zeitaufgelöste Spektroskopie	34
4.1.2. Magneto-optische Spektroskopie	36
4.1.3. Anregungsspektroskopie	37
4.2. Magnetische Verfahren	39
4.2.1. SQUID-Untersuchungen	39
4.2.2. ESR-Untersuchungen	41
5. MnS-Nanostrukturen	43
5.1. Probenstrukturen	43
5.1.1. MnS-Nanopartikel	43
5.1.2. Epitaktisch gewachsene β -MnS-Schichten	45
5.2. Mangan im Kristallfeld kubischer Symmetrie	49
5.3. Nichtstrahlender Energietransfer	55
5.3.1. Das Förster-Modell und seine Erweiterungen	56
5.3.2. MnS-Nanopartikel	60
5.3.3. MnS MBE Schichten	63

5.4.	Magnetische Eigenschaften - Ein optischer Zugang	70
5.4.1.	Temperaturabhängigkeit der Manganemission	71
5.4.2.	Das Franck-Condon-Prinzip	76
5.5.	Magneto-optische Untersuchungen	85
5.5.1.	Anisotropie	85
5.5.2.	Das Phasendiagramm	90
5.6.	Magnetische Untersuchungen	96
5.6.1.	SQUID-Messungen	96
5.6.2.	ESR-Messungen	101
6.	MnCrS-Nanostrukturen	107
6.1.	Probenstruktur	107
6.2.	Das MnCrS-Spektrum	108
6.3.	Zeitaufgelöste Messungen	113
6.4.	Magnetische Eigenschaften	118
6.4.1.	Spektroskopische Untersuchungen	118
6.4.2.	SQUID-Untersuchungen	121
7.	Zusammenfassung	125
A.	Spektren der PLE-Anregungsquellen	i
B.	Kristallfeldrechnung	iii
C.	Literaturverzeichnis	vii
D.	Tabellenverzeichnis	xvii
E.	Abbildungsverzeichnis	xix
F.	Wissenschaftliche Beiträge	xxiii
G.	Danksagung	xxv

1. Einleitung

Im Hinblick auf die stetige Miniaturisierung bestehender elektronischer Bauelemente ist irgendwann der Punkt erreicht, bei dem sich die bekannten fundamentalen Eigenschaften der verwendeten Materialien aus der makroskopischen Welt grundlegend ändern. Insbesondere sind diese von niederdimensionalen Ferro- bzw. Antiferromagneten auf experimenteller Seite zu großen Teilen noch unerforscht, trotz der Tatsache, dass beispielsweise nicht zuletzt aufgrund der Entschlüsselung des Riesenmagnetowiderstandes (GMR: **G**iant **M**agneto **R**esistance) durch Peter Grünberg [1] und Albert Fert [2] im Bereich der magnetischen Speichertechnik bereits Geräte mit Bitdichten von bis zu 625 Gbit/In² (Stand: 2010/11 Seagate) erhältlich sind, bei denen zunehmend niederdimensionale Materialien zum Einsatz kommen. Demzufolge ist die vollständige Beantwortung der Frage: *„Wie klein kann ein magnetisches Material werden, bevor sich seine makroskopischen Eigenschaften ändern bzw. verschwinden?“* im Hinblick auf die rapide Entwicklung entsprechender Bauelemente von großer Bedeutung.

Die Untersuchung solcher Phänomene stellt jedoch oft eine enorme technische Herausforderung dar, da insbesondere zur Beleuchtung der magnetischen Charakteristika die verwendeten Methoden aufgrund der stark reduzierten Anzahl an entsprechenden Momenten in niederdimensionalen Systemen an ihre Grenzen stoßen. Aus diesem Grund greift eine Vielzahl experimenteller Studien auf die Verwendung sogenannter quasi-niederdimensionaler Kristalle zurück, die beispielsweise im Falle zweidimensionaler Strukturen im Wesentlichen aus mehr oder weniger voneinander getrennten magnetischen Monolagen aufgebaut sind. Dies hat jedoch zur Folge, dass dort grundsätzlich eine schwache Zwischenschichtkopplung vorherrscht [3–5]. Soll allerdings im Hinblick auf die zahlreichen theoretischen Arbeiten [6–9] ein solch finiter dreidimensionaler Charakter vermieden werden, steht man vor dem Problem der Wahl einer geeigneten Teststruktur, die es erlaubt, mit etablierten Techniken eine Untersuchung der magnetischen aber auch optischen Eigenschaften bis in den Bereich niederer Dimensionen durchzuführen. Unter der Vielzahl an denkbar möglichen Verbindungen verkörpert die Materialklasse der Manganchalkogenide ein für die vorliegende Arbeit ideales System, da in diesen antiferromagnetischen Verbindungen aus Mangan und einem Element der VI.-Hauptgruppe aufgrund der 3d⁵-Elektronen des Kations ein magnetisches Moment von $5\mu_B$ vorliegt. Zudem wurden neben bereits etablierten chemischen Verfahren [10–12], die jedoch nur polykristalline bzw. mehrphasige Strukturen hervorbrachten, in den vergangenen Jahren, insbesondere auf dem Gebiet der Molekularstrahlepitaxie, geeignete Techniken entwickelt [13–15], um definierte einkristalline Schichten herzustellen. Insbesondere kann mit solchen epitaktischen Verfahren eine metastabile Zinkblende-Form der Manganchalkogenide bzw. entsprechender Legierungen bis zu einer maximalen Schichtdicke von 130 nm abgeschieden werden, sodass diese Spezies mit Blick auf mögliche zukünftige Spintronik-Anwendungen, d.h. die Kombination von Ladungen und deren Spin

zur Informationsübertragung, einen interessanten Kandidaten zur Integration auf bestehende Sphalerit-Struktur basierte Bauelemente verkörpert. Aufgrund der einzigartigen magnetischen Struktur der Manganchalkogenide, verspricht die Untersuchung dieser in ihrer metastabilen Struktur neben einem möglichen technischen Einsatz auch eine Vielzahl an aufschlussreichen Phänomenen, die einen Beitrag zur Entschlüsselung der Eigenschaften niederdimensionaler Materialien liefern können.

Ziel dieser Arbeit ist es also, am Beispiel der Manganchalkogenide, insbesondere des Mangansulfids, eventuelle Einflüsse einer reduzierten Probengröße auf die entsprechenden magnetischen aber auch optischen Charakteristika zu untersuchen. Der dabei im Hinblick auf den Magnetismus beschrittene experimentelle Weg unterscheidet sich jedoch grundlegend von den „herkömmlichen“ Messverfahren, wie der Elektronenspinresonanz oder der Messung der Magnetisierung mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers. Da die Materialklasse der Manganchalkogenide aufgrund des glücklichen Umstandes, dass bei der Kristallbindung die 3d-Zustände des Mangans unbenutzt bleiben, jedoch eine Aufspaltung erfahren, einen direkten optischen Zugang zu den magnetischen Eigenschaften anbietet [16, 17], kann mit Hilfe spektroskopischer Techniken eine sensitive Sonde für entsprechende Phänomene etabliert werden. Auf Grundlage dieser Methoden können daher mit Hilfe eines breit gefächerten Angebots an optischen Messverfahren, wie der Photolumineszenzspektroskopie sowie der zeitaufgelösten Untersuchung, extensive Studien der magnetischen und optischen Charakteristika von MnS- aber auch MnCrS-Systemen bis in den Bereich „realer“ zweidimensionaler Strukturen durchgeführt werden, deren Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden. Abgerundet wird das dadurch erhaltene Bild tatsächlicher niederdimensionaler Phänomene mit Hilfe vergleichender klassischer magnetischer Untersuchungen.

Bevor jedoch konkret auf das Potpourri der daraus extrahierten Befunde nach einer kurzen Erläuterung der Messmethoden sowie der Probenstrukturen eingegangen wird, befassen sich die folgende Kapitel zunächst mit der Darstellung einiger fundamentaler Konzepte des Magnetismus und der optischen bzw. kristallinen Eigenschaften der Manganchalkogenide am Beispiel des Mangansulfids, da diese für das Verständnis der experimentellen Ergebnisse und damit für den Beitrag zur Beantwortung der eingangs formulierten Frage essentiell sind.

2. Grundlagen des Magnetismus

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Konzepte ist das Verständnis einiger Phänomene des Magnetismus essentiell. Daher werden in diesem ersten Kapitel einige Grundbegriffe sowie wichtige theoretische Grundlagen (zusammengefasst aus [18–21]) des Magnetismus erläutert. Dazu gehören der Diamagnetismus, ein durch induzierte magnetische Dipole hervorgerufenen Phänomen, welches ein externes Magnetfeld in einem Material zu schwächen scheint, und der Paramagnetismus, der im Gegensatz zum Diamagnetismus ein externes Magnetfeld im Inneren eines Materials verstärkt. Wichtiger jedoch für diese Arbeit sind die Formen des sogenannten kollektiven Magnetismus in Festkörpern, welche in Kapitel 2.2 beschrieben werden. Dazu gehören im Wesentlichen der in Kapitel 2.2.1 behandelte Ferromagnetismus, bei dem unter gewissen Bedingungen eine spontane Ausrichtung der magnetischen Momente in eine Richtung, d.h. eine makroskopische Magnetisierung, auftritt, sowie der insbesondere für die Betrachtung der Manganhalogenide wichtige Antiferromagnetismus (s. Kap. 2.2.2), bei dem aufgrund einer antiparallelen Ausrichtung der magnetischen Momente die Magnetisierung auf null abfällt. Eine „spezielle“ Form des Antiferromagnetismus ist der in Kapitel 2.2.3 dargestellte Ferrimagnetismus, bei dem ein endliches makroskopisches magnetisches Moment zurück bleibt.

2.1. Theorie isolierter magnetischer Momente

In diesem Abschnitt werden die Eigenschaften von isolierten magnetischen Momenten unter Vernachlässigung jeglicher Wechselwirkung beschrieben. Insbesondere interessiert dabei das Verhalten dieser Momente in einem externen Magnetfeld. Die in dem Zusammenhang gewonnenen Konzepte bzw. theoretischen Modelle können später leicht auf eine Vielzahl wechselwirkender magnetischer Momente übertragen werden (s. Kapitel 2.2).

2.1.1. Diamagnetismus

Hinter dem Begriff Diamagnetismus verbergen sich Materialien bzw. Elemente, bei denen ein externes Magnetfeld magnetische Momente erzeugt, welche diesem entgegen wirken und so zu einer scheinbaren Schwächung des Feldes im Inneren dieser Materialien führen. Zur Beschreibung dieses Effektes greift man häufig auf den klassischen Ansatz der Induktion zurück. Durch ein externes Magnetfeld werden die Bahnen und damit der Drehimpuls der Elektronen in einem Atom beeinflusst, was wiederum eine Änderung des magnetischen Dipolmoments in den Materialien zur Folge hat. Insbesondere

bedeutet dies für Materialien ohne permanentes Dipolmoment, dass durch ein externes magnetisches Feld Momente induziert werden können, welche nach der Lenz'schen Regel dem externen Feld entgegen wirken. Jedoch wurde schon sehr früh von Bohr und van Leeuwen in dem gleichnamigen Theorem [22] (Bohr-van Leeuwen-Theorem) mit Hilfe der konsequenten Anwendung der klassischen statistischen Mechanik gezeigt, dass im thermischen Gleichgewicht jegliche Magnetisierung null ist. Aus diesem Grund ist das Phänomen des Diamagnetismus bzw. jeglicher Magnetismus ein rein quantenmechanisches Problem [23] und bedarf daher einer solchen theoretischen Behandlung. Ausgehend von

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left(\frac{p_i^2}{2m} + V_i \right) \quad (2.1)$$

dem Hamilton-Operator für ein Atom mit Z Elektronen, welche jeweils die kinetische Energie $p_i^2/2m$ aufweisen und sich in einem Potential V_i befinden, bedeutet das Anlegen eines externen magnetischen Feldes \vec{B} eine Störung dieses Systems. Mit der Einführung des Bahndrehimpulses

$$\hbar \vec{L} = \sum_{i=1}^Z (\vec{r}_i \times \vec{p}_i) \quad (2.2)$$

der Elektronen an der Position \vec{r}_i und mit dem Impuls \vec{p}_i sowie Gleichung (2.1) erhält man nach Wahl eines geeigneten magnetischen Vektorpotentials

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2} \quad (2.3)$$

den gestörten Hamilton-Operator

$$\hat{H} = \sum_i^Z \left(\frac{(\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i))^2}{2m} \right) + g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S} \quad (2.4)$$

$$= \hat{H}_0 + \underbrace{\mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B}}_{\text{Paramagnetismus}} + \underbrace{\frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2}_{\text{Diamagnetismus}} \quad (2.5)$$

mit e der Elektronenladung, m_e der Elektronenmasse sowie μ_B dem Bohr'schen Magneton. Der Term $\mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B}$ stellt mit dem Landé-Faktor g im Wesentlichen die Energie der Elektronen in einem Magnetfeld dar (Zeeman-Energie). In Gleichung (2.5) ist jedoch zu erkennen, dass durch ein externes Magnetfeld zwei Beiträge den ursprünglichen Hamilton-Operator stören. Neben dem paramagnetischen Anteil (s. Kap. 2.1.2) existiert im Allgemeinen noch der schwächere Beitrag des Diamagnetismus. Somit ist eine wichtige Erkenntnis, dass zu einem gewissen Grad alle Materialien diamagnetische Eigenschaften besitzen, insbesondere für Elemente mit gefüllten Elektronenschalen ist der paramagnetische Anteil in Gleichung (2.5) gleich Null. Nimmt man nun für solche Materialien ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein externes Magnetfeld entlang der z -Richtung an, erhält man für den diamagnetischen Beitrag in erster Ordnung Störungstheorie

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m_e} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | (x_i^2 + y_i^2) | 0 \rangle, \quad (2.6)$$

wobei $|0\rangle$ die Grundzustandswellenfunktion repräsentiert. Mit Hilfe der statistischen theoretischen Mechanik und des Konzepts der freien Energie F sowie der Annahme eines kugelsymmetrischen Atoms ($\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = 1/3 \langle r_i^2 \rangle$) gilt bei $T = 0\text{ K}$ für die Magnetisierung diamagnetischer Materialien

$$M = -\frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E_0}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{e^2 B}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle. \quad (2.7)$$

Dabei ist zu beachten, dass diese direkt proportional zu dem angelegten externen Magnetfeld ist, wobei die Steigung in Gleichung (2.7) ein negatives Vorzeichen aufweist. Damit wird durch das externe Feld eine diesem entgegengesetzte Magnetisierung erzeugt. Eine weitere Größe neben der Magnetisierung zur Charakterisierung magnetischer Materialien ist die Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = -\frac{N}{V} \frac{e^2 \mu_0}{6m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle, \quad (2.8)$$

wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante ist. Diese Größe beschreibt die Magnetisierbarkeit von magnetischen Materialien und ist wie die Magnetisierung negativ. Bezeichnend hierbei ist jedoch, dass die Suszeptibilität in Gleichung (2.8) vollkommen temperaturunabhängig zu sein scheint. Diese Tatsache wird von Experimenten an vielen diamagnetischen Materialien bestätigt [20], sodass der zunehmende Einfluss von Zuständen, die über dem Grundzustand liegen, bei Erhöhung der Temperatur des Systems eine untergeordnete Rolle in der Suszeptibilität spielen muss.

Mit diesem kurzen Exkurs in die Theorie des Diamagnetismus stehen nun alle notwendigen „Werkzeuge“ zur Beschreibung weiterer magnetischer Phänomene bereit. Dabei können im Folgenden als Kenngrößen die Magnetisierung, welche im Wesentlichen das materialinterne Feld beschreibt und die Suszeptibilität zum Vergleich herangezogen werden.

2.1.2. Paramagnetismus

In Kapitel 2.1.1 wurde gezeigt, dass insbesondere Materialien bzw. Atome mit gepaarten Elektronen, d.h. ohne magnetisches Moment, eine negative Suszeptibilität besitzen. In diesem Unterkapitel werden nun Substanzen behandelt, die ein permanentes magnetisches Moment aufweisen, was zur Folge hat, dass in einem externen Magnetfeld der in Gleichung (2.5) vorgestellte paramagnetische Anteil im Vergleich zur diamagnetischen Störung dominiert.

Zur Beschreibung des Paramagnetismus bedient man sich erneut Konzepten aus der statistischen theoretischen Mechanik, da die Magnetisierung

$$M = n g_J \mu_B \langle m_J \rangle \quad (2.9)$$

von n Atomen in einem Einheitsvolumen im Wesentlichen durch den thermodynamischen Mittelwert

$$\langle m_J \rangle = \frac{\sum_{m_J=-J}^J \left(m_J \exp\left(-\frac{m_J g_J \mu_B B}{k_B T}\right) \right)}{\sum_{m_J=-J}^J \left(\exp\left(-\frac{m_J g_J \mu_B B}{k_B T}\right) \right)} \quad (2.10)$$

bestimmt ist. Dabei wird über die Zustände $m_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$ mit $J = L + S$, dem Gesamtbahndrehimpuls, gewichtet mit dem entsprechenden Boltzmann-Faktor

$$w_B = \exp\left(-\frac{E_Z}{k_B T}\right), \quad (2.11)$$

wobei $E_Z = m_J g_J \mu_B B$ die Zeeman-Energie ist, gemittelt. Die allgemeine Auswertung des Mittelwertes in Gleichung (2.10), bei der J jegliche ganzzahligen bzw. halbzahligen Werte annehmen darf, liefert für die Magnetisierung M mit

$$x = \frac{g_J \mu_B J B}{k_B T} \quad (2.12)$$

den bekannten Ausdruck

$$\frac{M}{M_S} = B_J(x). \quad (2.13)$$

Hierbei stellt

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (2.14)$$

die nach Léon Brillouin benannte „Brillouin-Funktion“ und

$$M_S = n g \mu_B J \quad (2.15)$$

die Sättigungsmagnetisierung dar. In Abbildung 2.1 ist M/M_S aus Gleichung (2.13) für verschiedene Werte des Gesamtbahndrehimpulses J gegen x dargestellt. Insbesondere repräsentieren die Kurven mit den Drehimpulsen $J = 1/2$ den Limes für ein quantenmechanisches Zweiniveausystem und $J = \infty$ den Übergang zur semiklassischen Beschreibung (Langevin-Theorie), bei dem die magnetischen Momente in jede beliebige Richtung zeigen können.

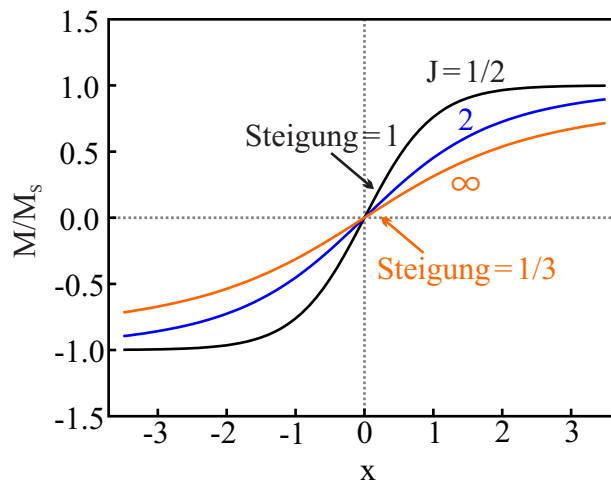


Abbildung 2.1.: Die Magnetisierung eines paramagnetischen Systems folgt der Brillouin-Funktion, dabei stellen die Kurven für $J = 1/2$ und $J = \infty$ entsprechende Limes für das kleinste quantenmechanische System ($L = 0$, $S = 1/2$) und den semiklassischen Übergang dar.

Abbildung 2.1 lässt weiterhin erkennen, dass die paramagnetische Magnetisierung der Variablen x aus Gleichung (2.12) folgt. Damit sind die bestimmenden Größen das externe magnetische Feld B und die Temperatur T . Während durch die inverse Proportionalität von x und T (s. Gln. (2.12)) eine steigende Temperatur die Magnetisierung verhindert, sorgt ein steigendes externes Magnetfeld für eine Erhöhung der Magnetisierung bis zu einer Sättigung M_S . Zur Berechnung der Suszeptibilität wird die Brillouin-Funktion in Gleichung (2.14) im Limes kleiner x betrachtet. Führt man sich beispielsweise vor Augen, dass x für ein System mit $J = 1/2$, $g_J = 2$ und $B = 1$ T bei Raumtemperatur einen Wert von $\approx 2 \cdot 10^{-3}$ annimmt, ist diese Annahme ($x \ll 1$) durchaus gerechtfertigt. Daher erhält man nach einer Entwicklung von Gleichung (2.14) für kleine x , d.h. für kleine Magnetfelder,

$$B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x + O(x^3), \quad (2.16)$$

was mit Gleichung (2.12) zu der Suszeptibilität

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n\mu_0\mu_{\text{eff}}^2}{3k_B T} \quad (2.17)$$

führt, wobei dabei

$$\mu_{\text{eff}} = g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (2.18)$$

ein effektives magnetisches Moment verkörpert. Im Gegensatz zu der diamagnetischen Suszeptibilität (s. Gln. (2.8)) zeigt das paramagnetische Pendant eine starke Temperaturabhängigkeit. Die in Gleichung (2.17) erhaltene T^{-1} -Abhängigkeit ist dabei bezeichnend für das sogenannte Curie-Gesetz, welches in Abbildung 2.2 in verschiedenen Darstellungen gezeigt ist.

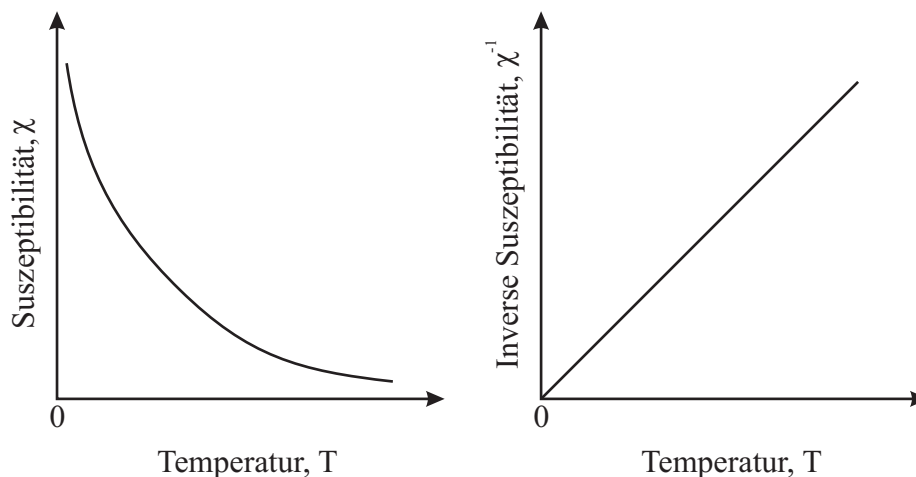


Abbildung 2.2.: Die paramagnetische Suszeptibilität zeigt eine typische $\chi \propto T^{-1}$ Curie-Abhängigkeit.

Auch Abbildung 2.2 macht deutlich, dass der Paramagnetismus stark von der Temperatur bestimmt wird, da die „Magnetisierbarkeit“ mit steigender Temperatur enorm abnimmt. Diese Tatsache macht im Hinblick auf die folgenden Kapitel deutlich, dass bei jeglicher Art von magnetischer Ordnung die Temperatur der bestimmende Faktor ist.

2.2. Kollektiver Magnetismus

In den vorangegangenen Abschnitten wurden magnetische Phänomene lokalisierter respektive isolierter magnetischer Momente, d.h. ohne jegliche Wechselwirkung, betrachtet. Im folgenden Abschnitt wird daher der Frage nach den Eigenschaften wechselwirkender magnetischer Momente nachgegangen.

Eine Wechselwirkung zwischen zwei Spins bzw. magnetischen Momenten \vec{S}_i und \vec{S}_j kann im Allgemeinen immer in der Form

$$H = -\vec{S}_i \overleftrightarrow{\mathcal{J}}_{ij} \vec{S}_j \quad (2.19)$$

mit dem Austauschensor $\overleftrightarrow{\mathcal{J}}$ dargestellt werden. Im sogenannten Heisenberg-Modell [24] mit einer isotropen Wechselwirkung zwischen benachbarten Spins stellt dieser Tensor ein Skalar \mathcal{J}_{ij} dar, das verschiedene Vorzeichen annehmen kann, welche zu den in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 beschriebenen magnetischen Ordnungen bzw. Grundzuständen führen. Ist $\mathcal{J}_{ij} < 0$, so liegt eine antiferromagnetische Kopplung vor, wohingegen für $\mathcal{J}_{ij} > 0$ eine ferromagnetische Kopplung auftritt. Mit der Annahme, dass in Festkörpern die Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten auf entsprechenden Gitterplätzen nur paarweise stattfindet, erhält man durch Summation von Gleichung (2.19) über die jeweiligen Gitterplätze

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.20)$$

den effektiven Heisenberg-Hamilton-Operator für eine isotrope paarweise magnetische Wechselwirkung in Festkörpern. Befindet sich ein solches System in einem externen Magnetfeld \vec{B} , wird Gleichung (2.20) mit dem Zeeman-Term ($g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i$) zu

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g\mu_B \vec{B} \cdot \sum_i \vec{S}_i \quad (2.21)$$

erweitert. Mit diesem einfach aussehenden Hamilton-Operator kann man prinzipiell die im Folgenden gezeigten magnetischen Phänomene modellieren.

2.2.1. Ferromagnetismus

Materialien, die spontan bei einer gewissen Temperatur, der Curie-Temperatur T_C , von einem Zustand ungeordneter magnetischer Momente (paramagnetische Phase) in einen Zustand geordneter Momente übergehen und dabei eine makroskopische Magnetisierung ausbilden bezeichnet man als Ferromagneten.

Tabelle 2.1.: Ferromagnetische Materialien und deren Curie-Temperaturen

Elemente	Kristall	T_C (K)	Verbindungen	Kristall	T_C (K)
Fe	kubisch raumzent. (bcc)	1043.0 [25]	EuO	NaCl	69.2 [26]
Ni	kubisch flächenzent.(fcc)	627.4 [27]	EuSe	NaCl	16.6 [26]

In Tabelle 2.1 sind einige bekannte Vertreter ferromagnetischer Kristalle mit ihren Übergangstemperaturen aufgelistet. Dabei wird zwischen elementaren Ferromagneten und ferromagnetischen Verbindungen in ihren jeweiligen Kristallstrukturen unterschieden. In der sogenannten ferromagnetischen Phase, einem Zustand langreichweitiger Ordnung, zeigen die einzelnen magnetischen Momente, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, in eine Richtung. Ausgehend von Gleichung (2.20) ist dabei zunächst keine Richtung der makroskopischen Magnetisierung bevorzugt.

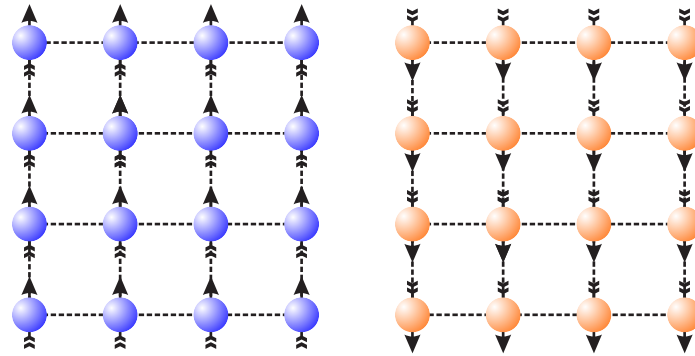


Abbildung 2.3.: Mögliche magnetische Orientierungen in einem ferromagnetischen System.

Man sieht jedoch mit Blick auf Gleichung (2.21) schnell ein, dass diese Tatsache durch ein externes Magnetfeld geändert wird. Möchte man nun wie in Kapitel 2.1 für dieses kollektive ferromagnetische System die bekannten Größen Magnetisierung M und die Suszeptibilität χ bestimmen, steht man vor dem Problem das von dem Hamilton-Operator in Gleichung (2.21) beschriebene Vielteilchenproblem zu lösen. Bedient man sich allerdings der Weiss'schen Theorie, bei der in der sogenannten Molekularfeldnäherung ein magnetisches Moment an i -ter Stelle nicht von den Nachbarmomenten sondern von einem mittleren Feld

$$\vec{B}_{\text{MF}} = -\frac{1}{g\mu_B} \sum_j \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_j, \quad (2.22)$$

der gesamten magnetischen Momente im System bestimmt wird, kann man den Hamilton-Operator in Gleichung (2.21) in der Form

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot (\vec{B} + \vec{B}_{\text{MF}}) \quad (2.23)$$

darstellen. Bei der Mittelung über die gesamten benachbarten magnetischen Momente darf man jedoch nicht vergessen, dass dadurch bei der Beschreibung jegliche kurzreichweitigen Phänomene vernachlässigt werden. Allerdings fällt bei genauerem Betrachten von Gleichung (2.23) auf, dass diese große Ähnlichkeit mit dem paramagnetischen Anteil aus Gleichung (2.5) hat. Die spontane Magnetisierung ferromagnetischer Materialien wird danach im Wesentlichen durch das Molekularfeld \vec{B}_{MF} erzeugt. Da nun B_{MF} als Messgröße für die Ordnung des magnetischen Systems verstanden werden kann, ist diese selbst zur Magnetisierung proportional und es gilt

$$\vec{B}_{\text{MF}} = \lambda \vec{M}, \quad (2.24)$$

wobei λ die Stärke des Molekularfeldes parametrisiert. Damit ist die ferromagnetische Magnetisierung analog zu den Konzepten für den Paramagnetismus aus Kapitel 2.1.2

$$\frac{M}{M_S} = B_J(y) \quad (2.25)$$

mit

$$y = \frac{g_J \mu_B J (B + \lambda M)}{k_B T}, \quad (2.26)$$

was Gleichung (2.25) zu einem impliziten Ausdruck werden lässt. Schaltet man zunächst das externe Feld aus ($B = 0$ T) und betrachtet somit nur die spontane Magnetisierung des Systems, kann man durch Umformulierung von Gleichung (2.26) zu

$$\frac{M}{M_S} = \frac{n k_B T}{M_S^2 \lambda} y \quad (2.27)$$

eine grafische Lösung der Gleichung (2.25) erzielen. Abbildung 2.4 zeigt die Darstellung von Gleichung (2.25) für einen bestimmten Gesamtdrehimpuls sowie Gleichung (2.27) für verschiedene Temperaturen.

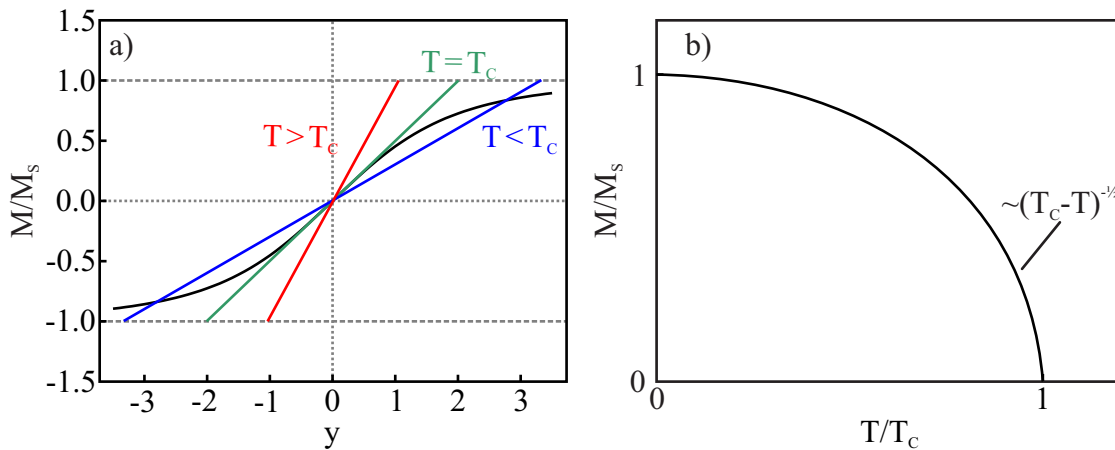


Abbildung 2.4.: a) Mit Hilfe der grafischen Lösung von Gleichung 2.4 erkennt man, dass unter einer bestimmten Temperatur, der Curie- Temperatur, neben $y = 0$ weitere Lösungen existieren. b) Durch Variation von T erhält man mit dieser Methode ein $(T_c - T)^{-1/2}$ -Verhalten für die Magnetisierung in der ferromagnetischen Phase.

Dabei kann man erkennen, dass ab einer bestimmten Temperatur, die im Wesentlichen die Steigung von Gleichung (2.27) repräsentiert, neben der fundamentalen Lösung $y = 0$ weitere Lösungen auftauchen. Diese entsprechen den in Abbildung 2.3 dargestellten ferromagnetischen Ordnungen. Durch einfaches Auswerten der Steigungen der Brillouin-Funktion für kleine y (s. Gln. (2.16)) und Gleichung (2.27) erhält man für die Curie-Temperatur T_C ferromagnetischer Systeme den allgemeinen Ausdruck

$$T_C = \frac{g_J \mu_B (J + 1) \lambda M_S}{3 k_B} = \frac{n \lambda \mu_{\text{eff}}^2}{3 k_B} \quad (2.28)$$

Die Magnetisierung in der ferromagnetischen Phase kann nun auf diesem Weg durch einfache Variation der Temperatur erhalten werden. Dabei ergibt sich, das in Abbildung 2.4 gezeigte $(T_C - T)^{-1/2}$ -Verhalten in der ferromagnetischen Phase, welches schon aus der Landau-Theorie [21] bekannt ist. Um nun die Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase zu berechnen ($T \geq T_C$), wird Gleichung (2.25) für ein kleines externes Magnetfeld betrachtet, sodass man erneut auf die Taylorentwicklung (2.16) zurückgreifen kann. Nach einigen Rechenschritten erhält man mit den Ausdrücken für y (Gln. (2.26)) und T_C (Gln. (2.28)) die ferromagnetische Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase ($T > T_C$)

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n \mu_0 g_J^2 \mu_B^2 \cdot J \cdot (J + 1)}{3 k_B \cdot (T - T_C)} = \frac{C}{T - T_C}. \quad (2.29)$$

Gleichung (2.29), welche als Curie-Weiss-Gesetz bekannt ist, zeigt analog zur paramagnetischen Suszeptibilität ein T^{-1} -Verhalten, das um den Wert der Curie-Temperatur verschoben ist. Die dabei auftretende Größe

$$C = \frac{n \mu_0 g_J^2 \mu_B^2 \cdot J \cdot (J + 1)}{3 k_B} \quad (2.30)$$

wird als Curie-Konstante bezeichnet.

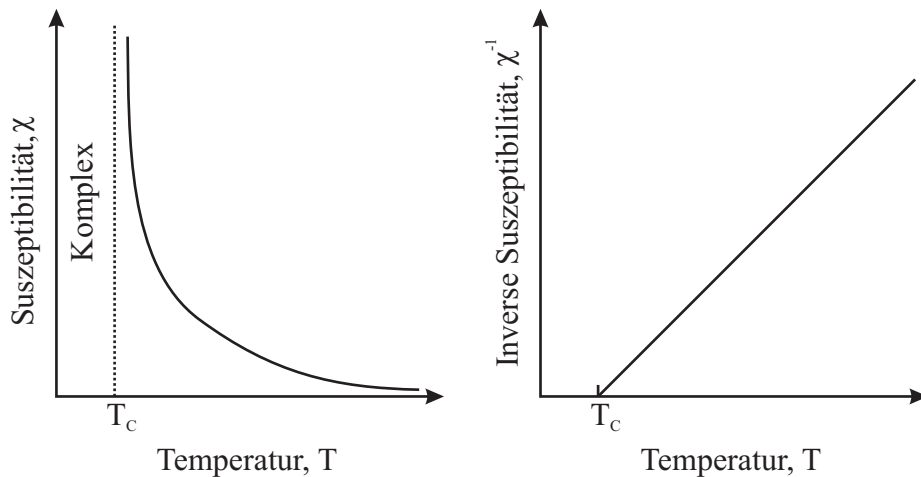


Abbildung 2.5.: Die ferromagnetische Suszeptibilität zeigt analog zum Paramagnetismus ein T^{-1} -Verhalten mit einer Polstelle bei T_C .

Nun stellt sich die Frage nach der Suszeptibilität in der geordneten ferromagnetischen Phase ($T \leq T_C$), jedoch ist diese nicht einfach zu beantworten, da in der hoch geordneten ferromagnetischen Phase komplexe Strukturen auftreten können [19].

In den obigen Betrachtungen taucht immer wieder die Konstante λ auf, die die Stärke des Molekularfeldes repräsentiert. Diese Größe kann mit der Austauschkopplung \mathcal{J}_{ij} aus Gleichung (2.21) in Verbindung gebracht werden. Nimmt man dafür an, dass in einem ferromagnetischen Material die magnetische Wechselwirkung nur über die Nachbarmomente eine effektive Wirkung hat [20], erhält man

$$\lambda = \frac{2 z_{nn} \mathcal{J}_{nn}}{n g_J^2 \mu_B^2} \quad (2.31)$$

und

$$T_C = \frac{2z_{nn}\mathcal{J}_{nn} \cdot J(J+1)}{3k_B}, \quad (2.32)$$

wobei z_{nn} die Anzahl der benachbarten magnetischen Momente darstellt.

2.2.2. Antiferromagnetismus

Neben den oben beschriebenen ferromagnetischen Systemen, bei denen eine makroskopische Magnetisierung auftritt, vermutete L. Néel 1932 eine weitere Klasse an Materialien, die sogenannten Antiferromagnete. Bei diesen Systemen existiert zwar eine magnetisch geordnete Phase, die jedoch eine Magnetisierung von Null aufweist [18]. Somit gehen auch diese Materialien unterhalb einer charakteristischen Temperatur, der Néel-Temperatur (T_N) in eine Phase mit langreichweitiger magnetischer Ordnung über, bei der sich jedoch die Momente antiparallel ausrichten.

Tabelle 2.2.: Antiferromagnetische Materialien und deren Néel-Temperaturen

Elemente	Kristall	T_N (K)	Verbindungen	Kristall	T_N (K)
Cr	bcc	311 [18]	MnO	NaCl	118 [28]
Mn	bcc	100 [18]	MnS	NaCl/ZB	152/90-100 [28–30]
Eu	bcc	90.5[18]	MnSe	NaCl/ZB	150/ ≤ 110 [28]

Tabelle 2.2 zeigt einige Beispiele für Vertreter antiferromagnetischer Materialien in verschiedenen Kristallstrukturen. Dabei wird erneut zwischen elementaren Antiferromagneten und den für diese Arbeit wichtigeren Manganchalkogeniden als Vertreter für antiferromagnetische Verbindungen unterschieden. Zur theoretischen Beschreibung dieser Materialien kann im einfachsten Fall angenommen werden, dass sich die antiferromagnetische Phase, wie in Abbildung 2.6 dargestellt, aus zwei antiparallel ausgerichteten ferromagnetischen Untergittern mit gleich großer Magnetisierung M_A und M_B zusammensetzt.

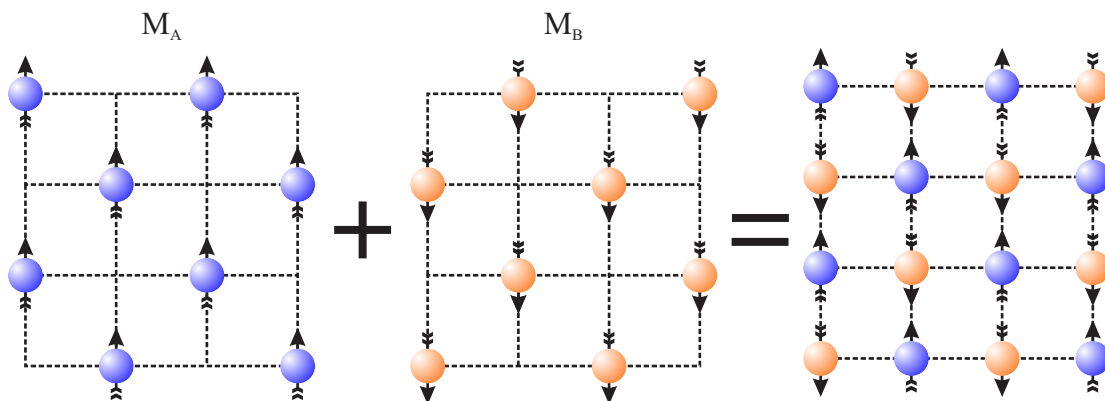


Abbildung 2.6.: Die antiferromagnetische Phase, kann als Zusammensetzung zweier ferromagnetischer Untergitter mit entgegengesetzter gleichgroßer Magnetisierung M_A und M_B verstanden werden.

Damit gilt analog zu den Konzepten aus Kapitel 2.2.1 für die jeweiligen Molekularfelder der Untergitter

$$\begin{aligned}\vec{B}_{\text{MF}}^{\text{A}} &= \lambda_{\text{AA}}\vec{M}_{\text{A}} + \lambda_{\text{AB}}\vec{M}_{\text{B}} \\ \vec{B}_{\text{MF}}^{\text{B}} &= \lambda_{\text{AB}}\vec{M}_{\text{A}} + \lambda_{\text{BB}}\vec{M}_{\text{B}},\end{aligned}\quad (2.33)$$

wobei die Konstanten λ_{AA} und λ_{BB} die Stärke des Molekularfeldes auf den Untergittern A und B selbst sowie die im Allgemeinen negative Größe λ_{AB} den Einfluss der jeweiligen Molekularfelder auf dem benachbarten Untergitter parametrisiert. Für die Magnetisierungen M_{A} und M_{B} gilt analog zu den Gleichungen (2.25) und (2.26) für Ferromagnete

$$\frac{M_{\text{A,B}}}{M_{\text{S}}^{\text{A,B}}} = B_{\text{J}}(y), \quad (2.34)$$

wobei

$$M_{\text{S}}^{\text{A}} = -M_{\text{S}}^{\text{B}} = \frac{n}{2}g_{\text{J}}\mu_{\text{B}}J \quad (2.35)$$

die Sättigungsmagnetisierung der Untergitter A und B mit der halbierten Anzahl an magnetischen Momenten angibt. Dies liefert mit Gleichung (2.17) für die paramagnetische Suszeptibilität und dem Ausdruck $M = \chi \cdot (B + B_{\text{MF}})\mu_0^{-1}$ für die Magnetisierung in der paramagnetischen Region ($T > T_{\text{N}}$)

$$\begin{aligned}\vec{M}_{\text{A}} &= \frac{C'}{\mu_0 T} \cdot (\vec{B} + \lambda_{\text{AA}}\vec{M}_{\text{A}} + \lambda_{\text{AB}}\vec{M}_{\text{B}}) \\ \vec{M}_{\text{B}} &= \frac{C'}{\mu_0 T} \cdot (\vec{B} + \lambda_{\text{AB}}\vec{M}_{\text{A}} + \lambda_{\text{BB}}\vec{M}_{\text{B}}).\end{aligned}\quad (2.36)$$

Hierbei ist

$$C' = \frac{C}{2} = \frac{n}{2} \cdot \frac{\mu_0 g_{\text{J}}^2 \mu_{\text{B}}^2 \cdot J \cdot (J+1)}{3k_{\text{B}}} \quad (2.37)$$

die auf die halbierte Anzahl der magnetischen Momente der Untergitter modifizierte Curie-Konstante. Eine spontane Magnetisierung tritt nun auf, wenn das Gleichungssystem (2.36) für $B = 0$ T eine von Null verschiedene Lösung aufweist [21]. Dies liefert mit $\lambda_{\text{AA}} = \lambda_{\text{BB}}$ sowie der Berücksichtigung der Vorzeichen von $\lambda_{\text{AB}} < 0$ sowie $T_{\text{N}} > 0$ den Ausdruck

$$T_{\text{N}} = \frac{C'}{\mu_0}(\lambda_{\text{AA}} - \lambda_{\text{AB}}) \quad (2.38)$$

für die Néel-Temperatur, unterhalb der antiferromagnetische Systeme eine langreichweitige magnetische Ordnung aufweisen. Analog zu Gleichung (2.31) gilt auch hier der einfache Zusammenhang

$$\lambda_{\text{AB}} = \frac{4z_{\text{nn}}\mathcal{J}_{\text{nn}}}{ng_{\text{J}}^2\mu_{\text{B}}^2} \text{ und } \lambda_{\text{AA}} = \frac{4z_{\text{nnn}}\mathcal{J}_{\text{nnn}}}{ng_{\text{J}}^2\mu_{\text{B}}^2} \quad (2.39)$$

für die magnetische Kopplung \mathcal{J} und λ der Nachbar- (nn) sowie übernächsten Nachbarmomente (nnn), sodass die Néel-Temperatur als einfache Linearkombination

$$T_{\text{N}} = -\frac{2 \cdot J(J+1)}{3k_{\text{B}}} \cdot (z_{\text{nn}}\mathcal{J}_{\text{nn}} - z_{\text{nnn}}\mathcal{J}_{\text{nnn}}) \quad (2.40)$$

der magnetischen Nachbar- bzw. übernächsten Nachbarkopplung geschrieben werden kann [31]. Zur Betrachtung der Suszeptibilität antiferromagnetischer Systeme in der paramagnetischen Phase ($T > T_N$) wird der Ausdruck $M = M_A + M_B$ mit Hilfe der Gleichungen (2.36) ausgewertet [21] und $\chi = \mu_0 M B^{-1}$ führt analog zur ferromagnetischen Suszeptibilität (Gln. (2.29)) zu

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{2 \cdot C'}{(T - \theta)} = \frac{C}{(T - \theta)}. \quad (2.41)$$

Hierbei ist jedoch die auftretende Curie-Weiss-Temperatur

$$\theta = \frac{C'}{\mu_0} (\lambda_{AA} + \lambda_{AB}) = \frac{2 \cdot J(J+1)}{3k_B} \cdot (z_{nn} \mathcal{J}_{nn} + z_{nnn} \mathcal{J}_{nnn}) \quad (2.42)$$

aufgrund der negativen Konstante λ_{AB} im Allgemeinen kleiner als die in Gleichung (2.38) dargestellte Néel-Temperatur. Damit besitzen Antiferromagnete mit der Néel-Temperatur T_N und der aus der Suszeptibilität gewonnenen Temperatur θ , welche im Allgemeinen kleiner Null ist, also zwei charakteristische Größen. Eine schematische Darstellung der antiferromagnetischen Suszeptibilität in Abbildung 2.7 zeigt, dass sich T_N im Wesentlichen in einem definierten Knick äußert, während θ in der reziproken Darstellung den Schnittpunkt mit der x-Achse wiedergibt.

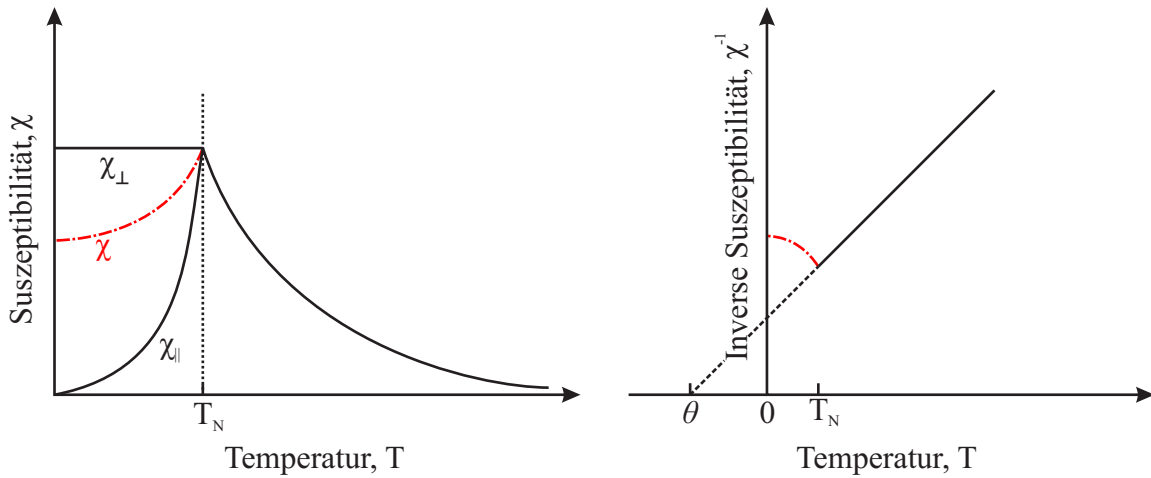


Abbildung 2.7.: Die Darstellung von χ und χ^{-1} zeigt, dass sich die Néel-Temperatur T_N in einem ausgeprägten Knick äußert, während die Curie -Weiss-Temperatur $\theta < 0$ im Wesentlichen den Schnittpunkt mit der x-Achse in der reziproken Darstellung wiedergibt. Für die Suszeptibilität in der magnetisch geordneten Phase muss man für einkristalline Materialien zwischen $\chi_{||}$ und χ_{\perp} unterscheiden, während für eine polykristalline Substanz eine Kombination dieser Komponenten vorliegt (-.-.).

Nun stellt sich auch bei antiferromagnetischen Systemen die Frage nach der Suszeptibilität unterhalb der Néel-Temperatur. Abbildung 2.7 lässt dabei schon erahnen, dass hier im Gegensatz zu Ferromagneten eine Beschreibung von χ in der antiferromagnetischen Phase möglich ist. Nimmt man für eine solche Beschreibung eine bestimmte Ausrichtung der magnetischen Momente in der magnetisch geordneten Phase an, muss

man im Wesentlichen zwischen der Ausrichtung eines externen Magnetfeldes senkrecht (χ_{\perp}) und parallel (χ_{\parallel}) zu den magnetischen Momenten unterscheiden. Für eine senkrechte Ausrichtung des externen Feldes findet man aufgrund der Tatsache, dass sich die magnetischen Momente und damit die Magnetisierung der Untergitter A und B symmetrisch in einem bestimmten Winkel zu dem Magnetfeld ausrichten, schnell den temperaturunabhängigen Ausdruck

$$\chi_{\perp} = -\frac{\mu_0}{\lambda_{AB}}, \quad (2.43)$$

der bei T_N gleich der Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase ist. Die Beschreibung für eine parallele Ausrichtung des externen Feldes zu den magnetischen Untergittern gestaltet sich jedoch schwierig, da aufgrund der angenommenen Untergitter mit entgegengesetzter gleich großer Magnetisierung jeder Energiegewinn durch Ausrichtung entlang eines angelegten Magnetfeldes der Momente des einen Untergitters durch den Energieverlust der Ausrichtung der Momente des Anderen kompensiert wird. Jedoch ist mit dieser Tatsache klar, dass sich die magnetischen Momente nicht entlang des externen Magnetfeldes ausrichten. Experimentelle Befunde offenbaren den in Abbildung 2.7 gezeigten Trend für χ_{\parallel} , der für $T \rightarrow T_N$ von 0 bis χ_{\perp} ansteigt [20]. In polykristallinen Materialien findet man jedoch, wie in Abbildung 2.7 durch χ angedeutet, aufgrund einer variierenden Ausrichtung der Magnetisierung in den entsprechenden Domänen eine Kombination von χ_{\perp} und χ_{\parallel} [18].

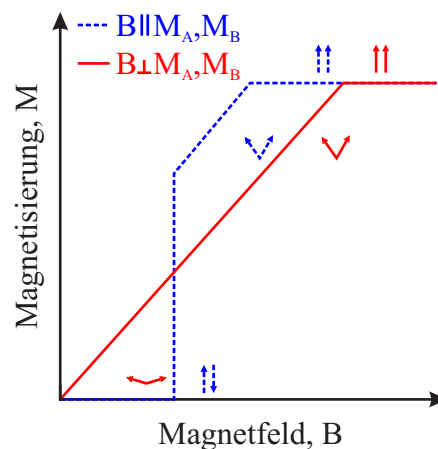


Abbildung 2.8.: Für $B \perp M_{A,B}$ steigt die Magnetisierung in der antiferromagnetischen Phase linear bis zu einer Sättigung an. Im Fall $B \parallel M_{A,B}$ kann ab einem im Allgemeinen großen Magnetfeld eine sogenannte Spin-Flop-Phase auftreten bei der sich die Magnetisierungen der Untergitter A und B in einem bestimmten Winkel zum Magnetfeld ausrichten. Eine weitere Erhöhung des Magnetfeldes führt auch hier zu der magnetischen Sättigung.

Aufgrund der Unterschiede zwischen χ_{\perp} und χ_{\parallel} zeigen antiferromagnetische Systeme unterhalb der Néel-Temperatur natürlich auch unterschiedliche Magnetisierungskurven, die in Abbildung 2.8 schematisch dargestellt sind. Während für eine senkrechte Ausrichtung des externen Magnetfeldes ein linearer Anstieg der Magnetisierung bis zu einer Sättigung beobachtet werden kann, zeigt das System im parallelen Fall zunächst keine

Magnetisierung bis zu einem bestimmten Magnetfeld, bei dem eine sogenannte Spin-Flop-Phase auftreten kann, bei der die Magnetisierungen der Untergitter in einem entsprechenden Winkel zu dem externen Feld „verkanten“. Durch weitere Erhöhung des Magnetfeldes wird auch hier ein Zustand magnetischer Sättigung erreicht.

Bei den in den Gleichungen (2.28), (2.29), (2.38) sowie (2.41) hergeleiteten theoretischen Kenngrößen für Ferro- und Antiferromagnete zeigt sich, dass diese im Allgemeinen experimentelle Befunde überschätzen, da in der Weiss-Theorie zum einen auf die Molekularfeldnäherung und zum anderen auf eine „Zweigitter“-Näherung für Antiferromagnete zurückgegriffen wird. Durch diese Vereinfachungen und die Verwendung des isotropen Heisenberg-Operators in Gleichung (2.20) vernachlässigt man jedoch sämtliche Einflüsse der kristallinen Anordnung sowie wachstumsbedingte Anisotropieeinflüsse der entsprechenden Materialien. Auf solche Phänomene wird in Kapitel 3 am Beispiel der Manganchalkogenide näher eingegangen. Jedoch bilden die in diesem Abschnitt hergeleiteten Größen und Konzepte eine solide Grundlage für spätere Betrachtungen.

2.2.3. Ferrimagnetismus

Eine weitere Klasse an Materialien, die einen kollektiven Magnetismus ausbilden, sind die sogenannten Ferrimagnete. Bei diesen Systemen bildet sich ähnlich wie bei Antiferromagneten eine langreichweitige magnetische Ordnung aus, die jedoch, wie in Abbildung 2.9 dargestellt, aus zwei Untergittern mit unterschiedlich großer Magnetisierung zusammengesetzt ist. Ein bekannter Vertreter der ferrimagnetischen Spezies ist das sogenannte Magnetit (Fe_3O_4) [21]. Unterschiedliche Umgebungen des Kations (Eisen) sorgen bei dieser Verbindung für verschiedene Magnetisierungen der Untergitter.

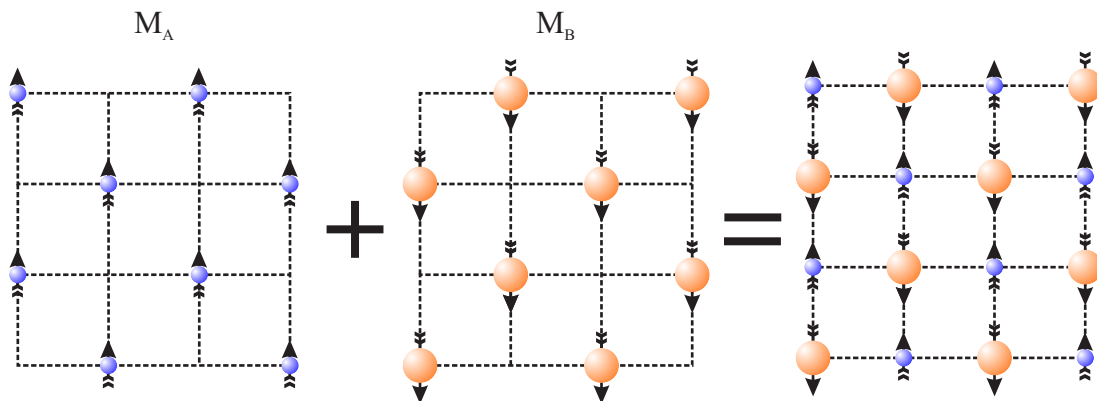


Abbildung 2.9.: Ferrimagnete, eine verallgemeinerte Art der antiferromagnetischen Materialien, zeichnen sich durch verschieden große Magnetisierungen der Untergitter A und B aus, sodass eine endliche Magnetisierung in der magnetisch geordneten Phase bestehen bleibt.

Zur Modellierung dieses Phänomens bedient man sich erneut der Konzepte aus Kapitel 2.2.2, jedoch gilt hierbei für die Magnetisierungen in Gleichung (2.36) im Gegensatz zur antiferromagnetischen Ordnung $\lambda_{AA} \neq \lambda_{BB}$, sodass mit λ_{AB} drei Koeffizienten berücksichtigt werden müssen. Mit dieser Verallgemeinerung erhält man nun für die ferrima-

agnetische Übergangstemperatur, den Ausdruck

$$T_C = \frac{1}{2} \left[(C_A \lambda_{AA} + C_B \lambda_{BB}) + \sqrt{(C_A \lambda_{AA} - C_B \lambda_{BB})^2 + 4 C_A C_B \lambda_{AB}^2} \right], \quad (2.44)$$

wobei C_A und C_B die jeweiligen Curie-Konstanten der Untergitter A und B repräsentieren. Für die reziproke Suszeptibilität in der paramagnetischen Phase ergibt sich mit den Größen

$$C'' = \left(\frac{C_A C_B \lambda_{AB}^2}{C_A + C_B} \right) \cdot [C_A (1 + \lambda_{AA}) - C_B (1 + \lambda_{BB})]^2,$$

$$\theta = \left(\frac{C_A C_B \lambda_{AB}}{C_A + C_B} \right) \cdot \left[\lambda_{AA} \frac{C_A}{C_B} - \lambda_{BB} \frac{C_B}{C_A} - 2 \right]$$

sowie

$$\theta' = \left(\frac{C_A C_B \lambda_{AB}}{C_A + C_B} \right) \cdot [\lambda_{AA} + \lambda_{BB} + 2]$$

der Ausdruck

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta}{C_A + C_B} - \frac{C''}{T - \theta'}. \quad (2.45)$$

Gleichung (2.45), die eine Hyperbel beschreibt, ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt.

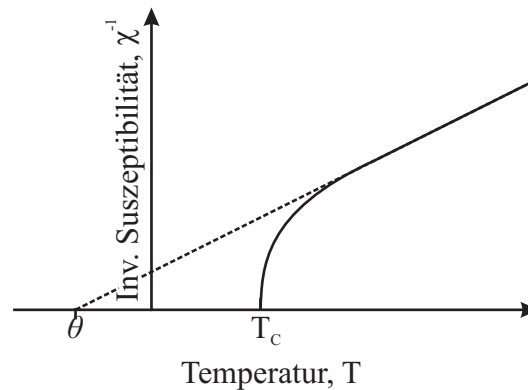


Abbildung 2.10.: Die ferrimagnetische Suszeptibilität beschreibt eine Hyperbel.

Neben der ferrimagnetischen Übergangstemperatur T_C , welche auch unter dem Namen ferrimagnetische Néel-Temperatur bekannt ist, bei der ohne angelegtes Magnetfeld die Magnetisierung der Untergitter A und B auf null fällt, kann bei manchen Ferrimagneten unter bestimmten Umständen eine weitere von Null verschiedene Temperatur auftreten bei der die Gesamtmagnetisierung des Systems M unterhalb von T_C verschwindet [21]. Diese sogenannte Kompensationstemperatur tritt dann auf, wenn sich die Magnetisierungen M_A und M_B der Untergitter in der magnetisch geordneten Phase aufheben.

3. Magnetische Halbleiter

Das vorangegangene Kapitel beschäftigte sich mit der theoretischen Modellierung, insbesondere der in Abschnitt 2.2 beschriebenen Phänomene des kollektiven Magnetismus. Dabei wurden mit Hilfe einiger Näherungen Konzepte hergeleitet, die einen Zusammenhang zwischen dem Austauschintegral \mathcal{J} und einigen charakteristischen Größen, wie der Übergangstemperatur (T_N und T_C) oder der Suszeptibilität (χ), herstellen. Die Frage, wodurch die magnetische Ordnung in Festkörpern, d.h. das Vorzeichen und die Größe der Austauschkopplung bestimmt wird, blieb jedoch gänzlich unbeantwortet.

Da insbesondere der kollektive Magnetismus, wie die Néel-Temperaturen der verschiedenen Antiferromagneten in Tabelle 2.2 vermuten lassen, stark von der kristallinen Umgebung in Festkörpern abhängen kann, wird im folgenden Kapitel am Beispiel magnetischer Halbleiter der Einfluss verschiedener Kristallstrukturen auf die magnetische Kopplung \mathcal{J} näher beleuchtet. Bevor dafür in Kapitel 3.2.1 und 3.2.2 konkret auf Eigenschaften verdünnter magnetischer und magnetischer Halbleiter eingegangen wird, werden in Abschnitt 3.1 zunächst einige Grundlagen der Festkörperphysik wiederholt. Abschließend werden in Kapitel 3.2.4 verschiedene magnetische Kopplungen genauer beschrieben.

3.1. Grundlagen der Halbleiterphysik

Dieser Abschnitt befasst sich mit einigen grundlegenden Konzepten der Halbleiter- und Festkörperphysik, welche insbesondere für das Verständnis des Einflusses kristalliner Strukturen auf magnetische Phänomene essentiell sind.

3.1.1. Kristalline Strukturen

Ein Festkörper, im physikalischen Sinne eine Art von kondensierter Materie, kann im Allgemeinen eine amorphe Gestalt, d.h. eine Struktur ohne erkennbare Fernordnung, oder ein hoch geordnetes kristallines Gitter ausbilden. Letzteres kann, wie in Abbildung 3.1 skizziert, als eine beliebige aber feste Anordnung von Basen aus Atomgruppen an einem Raumgitter beschrieben werden. Das dabei verwendete Raumgitter stellt eine reine mathematische Hilfskonstruktion dar. Die sich daraus ergebende Vielzahl an Elementarzellen wurden von Auguste Bravais 1850 erstmals in 7 Gruppen mit insgesamt 14 Raumgitter eingeteilt [32]. Diese Einteilung basierte im Wesentlichen auf der Vergabe von maximal sechs Parametern, welche die verschiedenen Gitter beschreiben. Dazu gehören 3 Längen (a_1 , a_2 und a_3) sowie 3 Winkel (α , β und γ).

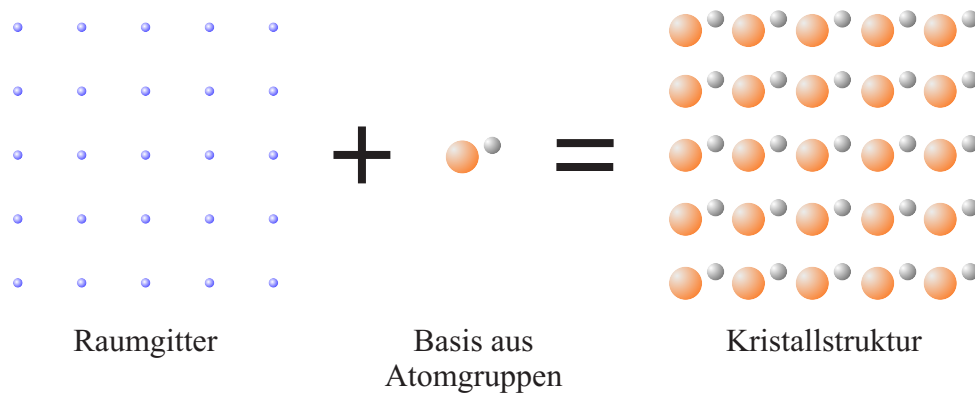


Abbildung 3.1.: Eine Kristallstruktur kann im Wesentlichen als eine Anordnung von Atomgruppen an einer Basis verstanden werden [19].

Eine interessante aus dieser Einteilung hervorgehende Spezies ist die Gruppe der kubischen Raumgitter, für die $a_1 = a_2 = a_3 = a$ sowie $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ gilt. In dieser Gruppe findet man die sogenannten einfach kubischen Gitter, bei denen jeweils auf den Ecken des Würfels ein Atom zu finden ist, die kubisch raumzentrierten Gitter (kurz: bcc, **body-centered-cubic**), bei denen sich zusätzlich ein weiteres Atom im inneren des Würfels befindet, sowie die kubisch flächenzentrierten Gitter (kurz: fcc, **face-centered-cubic**), die neben den Atomen auf den Ecken weitere in der Mitte der Würfelseiten aufweisen. Letzteres ist ein Modellgitter vieler Halbleiterstrukturen. Am Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Manganchalkogenide kann insbesondere MnS unter anderem eine stabile NaCl-Struktur (engl: rock salt) sowie eine sogenannte metastabile Zinkblende- bzw. Sphalerit-Struktur ausbilden.

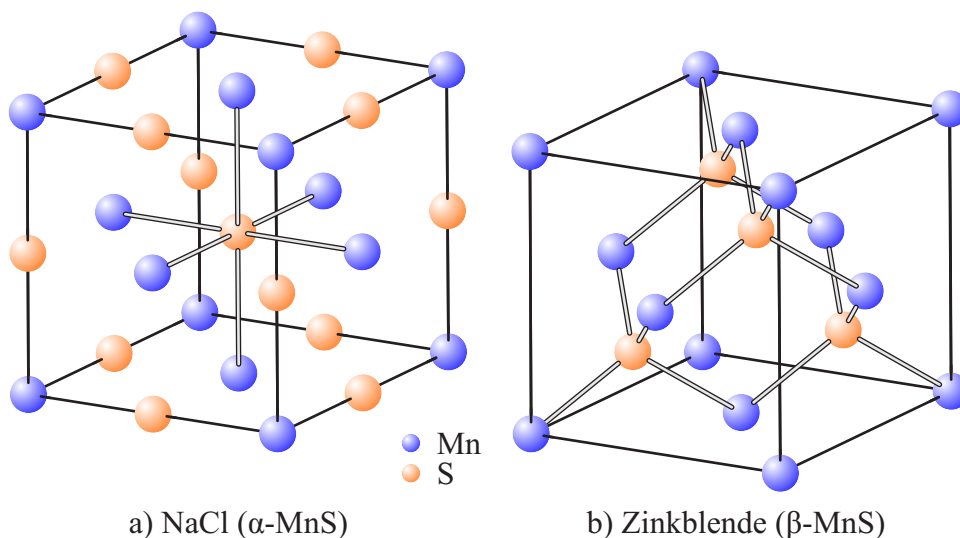


Abbildung 3.2.: Wichtige Vertreter kristalliner Strukturen stellen die a) NaCl- und b) Zinkblende-Gitter dar. Diese Kristalle sind jeweils aus zwei fcc Gitter der Anionen und Kationen zusammengesetzt, die für eine Zinkblende-Struktur um $1/4$ der Raumdiagonalen bzw. für NaCl-Kristalle um die Hälfte der Kantenlänge zueinander verschoben sind.

Bei diesen in Abbildung 3.2 dargestellten Kristallstrukturen handelt es sich jeweils um

zwei fcc Untergitter der Anionen (S) und Kationen (Mn), die für Zinkblende-Kristalle um $1/4$ der Raumdiagonalen und für NaCl-Strukturen um die Hälfte der Kantenlänge verschoben sind. Der dabei auftretende Unterschied in der Kristallstruktur hat, wie in Kapitel 3.2.2 und 3.2.3 gezeigt wird, enorme Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften der Manganchalkogenide. Neben der Zinkblende- und der NaCl-Struktur des MnS existiert noch eine Weitere, die Wurtzit-Struktur (γ -MnS). Auf diesen Vertreter der sogenannten hexagonalen Gitter ($a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 120^\circ$) wird im Folgenden jedoch nicht weiter eingegangen, da bei dieser Anordnung ähnliche Anionen-Kationen Konfigurationen wie bei der Zinkblende-Struktur auftreten.

3.1.2. Halbleiter

Die in dieser Arbeit untersuchten Manganverbindungen stellen sogenannte Halbleiterstrukturen dar. Diese Materialklasse besitzt, wie alle kristallinen Festkörper, aufgrund überlappender Atomorbitale eine sogenannte Bandstruktur im Impulsraum (k -Raum). In diesem werden die Ladungsträger durch ihre Energie und ihren Impuls k beschrieben. Das besondere an halbleitenden Materialien ist dabei, dass diese eine Bandlücke E_g aufweisen, welche einen verbotenen Energiebereich zwischen dem sogenannten Leitungsband (LB) und dem Valenzband (VB) repräsentiert. Da die Energien der Bänder nicht für alle Impulse identisch sind und damit Maxima und Minima in der Bandstruktur existieren können, kann man eine erste grobe Einteilung der Halbleiterstrukturen in sogenannte direkte und indirekte Halbleiter vornehmen.

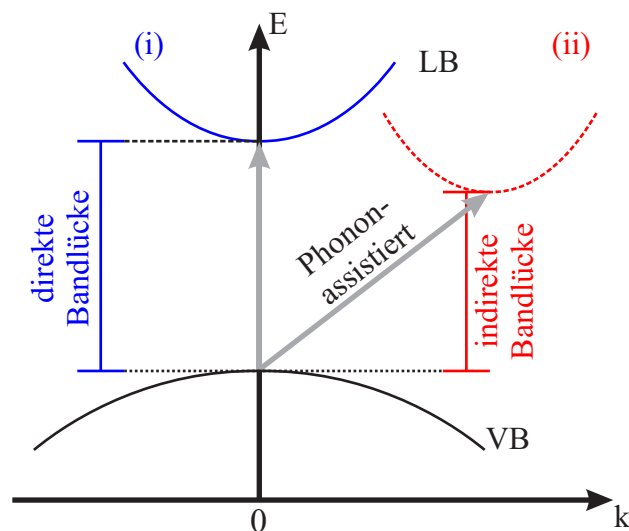


Abbildung 3.3.: Die schematische Darstellung der Bandstruktur am Γ -Punkt von (i) direkten und (ii) indirekten Halbleitern macht deutlich, dass im direkten Fall ein optischer Übergang ohne weiteres möglich ist, während in indirekten Materialien eine Änderung des Impulses der entsprechenden Ladungsträger mit Hilfe von Phononen vollzogen werden muss.

Liegen die absoluten Bandextrema dabei bei gleichen Impulsen, spricht man von einem direkten Halbleiter, findet man diese jedoch bei verschiedenen Werten für k , liegt ein indirekter Halbleiter vor. In Abbildung 3.3 ist eine stark vereinfachte Darstellung der

Bandstruktur bei $k = 0$, dem sogenannten Γ -Punkt, für direkte und indirekte Halbleiter skizziert. Bei dieser Abbildung wurde auf die Unterscheidung der p-artigen Valenzbänder in sogenannte Schwerloch-, Leichtlochbänder sowie auf das durch Spin-Bahn-Wechselwirkung abgespaltene „Split-off“-Band verzichtet.

Das Besondere an halbleitenden Strukturen ist nun, dass aufgrund von geringen Bandlückenenergien im eV-Bereich optische Übergänge von Ladungsträgern aus dem Valenzband in das Leitungsband möglich sind. Solche Übergänge finden im Allgemeinen senkrecht statt, da durch die eingebrachten Photonen nur ein sehr geringer Impuls übertragen werden kann. Diese Tatsache macht jedoch einen grundlegenden Unterschied zwischen direkten und indirekten Materialien deutlich. Während im direkten Fall nur die Energie der Ladungsträger nicht aber deren Impuls geändert werden muss und so ein Übergang ohne weiteres möglich ist, muss in indirekten Halbleitern eine deutliche Impulsänderung vollzogen werden, welche jedoch nicht von einem Photon aufgebracht werden kann. Allerdings kann eine Änderung des Impulses mit Hilfe der Wechselwirkung von Ladungsträgern und sogenannten Gitterschwingungen (Phononen) erreicht werden, sodass auch in indirekten Halbleitern ein optischer Übergang realisiert werden kann [33].

Unter dem Begriff „Halbleiter“ ist eine Vielzahl an Verbindungen zusammengefasst, so unterscheidet man beispielsweise zwischen elementaren Halbleitern, wie Silizium (Si) und Germanium (Ge) sowie Verbindungshalbleitern. Zu Letzteren gehören die großen Gruppen der III-V und II-VI-Halbleiter, die aus Elementen der III. und V. bzw. II. und VI. Hauptgruppe des Periodensystems zusammengesetzt sind. Die Gruppe der II-VI-Materialien umfasst weiterhin auch die Verbindungen ZnS und ZnSe, die Wirtskristalle für viele magnetische Halbleiterstrukturen. Dabei ist Zink zwar ein Element der II. Nebengruppe, jedoch zeigen Elemente aus dieser Gruppe ein chemisch äquivalentes Verhalten wie entsprechende Substanzen der II. Hauptgruppe.

3.2. Vom $\text{II}(\text{Mn}^{2+})\text{VI}$ -Halbleiter zum Manganchalkogenid

Die magnetischen und auch optischen Eigenschaften von Halbleiterstrukturen unterliegen chemischen sowie physikalischen Faktoren. Zu diesen gehört auch eine einfache Konzentrationsänderung entsprechender Ionen. Aus diesem Grund wird in dem folgenden Abschnitt am Beispiel sogenannter verdünnter magnetischer Halbleiter insbesondere an $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x^{2+}\text{VI}$ -Verbindungen der Einfluss der Mangankonzentration x auf die magnetischen Eigenschaften diskutiert. Dabei ist besonders der Übergang zu rein magnetischen Halbleitern, d.h. der Übergang zu $x = 1$, von großem Interesse.

3.2.1. Der verdünnt magnetische Halbleiter

Unter einem verdünnten magnetischen Halbleiter (kurz: DMS, *diluted magnetic semiconductor*) versteht man die Dotierung eines Wirtskristalls mit einer kleinen Konzentration x (0-10%) eines Übergangmetalls oder einer Seltenen Erde. Aufgrund der teilweise

gefüllten d- bzw. f-Schale dieser Elemente der Nebengruppen, können lokalisierte magnetische Momente in dem Kristall ausgebildet werden, die den Magnetismus in solchen Verbindungen begünstigen. Unter der Vielzahl der möglichen verdünnten magnetischen Verbindungen bilden die beispielsweise von J. K. Furdyna [34] untersuchten II-VI basierten mangandotierten Halbleiter aufgrund ihrer tetraedrischen Struktur (Zinkblende) eine interessante Gruppe.

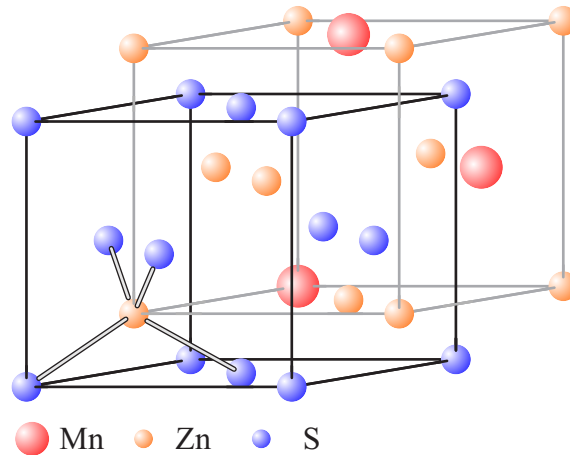


Abbildung 3.4.: In verdünnten magnetischen Halbleitern, werden zufällig einige Kationen durch magnetische Übergangsmetalle oder seltenen Erden ersetzt. Die dabei ungenutzten teilweise gefüllten d- bzw. f-Schalen bilden lokalisierte magnetische Momente aus. Für $(\text{Zn,Mn})\text{S}$ beträgt dieses Moment aufgrund der halbgefüllten d-Schale des Mangans $5\mu_B$.

Die Kristallbindung solcher II-VI Wirtskristalle kann also mit Hilfe einer sp^3 -Hybridisierung der jeweiligen Orbitale der Elemente der II. Neben- ($[\text{Edelgas}](n-1)d^{10}ns^2$) bzw. der VI.-Hauptgruppe ($[\text{Edelgas}]ns^2np^4$) beschrieben werden, sodass mit einem Blick auf die Elektronenkonfiguration des Mangans $[\text{Ar}]3d^5s^2$ schnell ersichtlich ist, dass aufgrund der Ähnlichkeit zur Konfiguration der Elemente der II. Nebengruppe die Mn^{2+} -Ionen, wie in Abbildung 3.4 am Beispiel des $(\text{Zn,Mn})\text{S}$ dargestellt, zufällig auf dem fcc-Untergitter der Kationen (Zn) ohne große Beeinflussung der sp^3 -Bindungen substituiert werden [35]. Bei dieser Bindung bleibt jedoch die halb gefüllte 3d-Schale der Manganionen bei der chemischen Bindung unbenutzt, sodass ein lokales magnetisches Moment von $5\mu_B$ zurückbleibt. Dieses Moment ist in der Lage mit Bandzuständen des Wirtskristalls sowie mit benachbarten Momenten zu wechselwirken, was im Allgemeinen zu interessanten magnetischen Eigenschaften führt. So kann beispielsweise neben einer paramagnetischen Phase eine eingefrorene stark frustrierte Phase, die Spingläser (SG), auftreten. Wird die Konzentration der magnetischen Ionen (Mn^{2+}) weiter erhöht kann sogar eine langreichweitige geordnete Phase auftreten, welche am Beispiel der Manganchalkogenide, d.h. im Limes $x \rightarrow 1$, im folgenden Abschnitt genauer beschrieben wird.

3.2.2. Manganchalkogenide

Die in dem vorangegangenen Kapitel oft erwähnten Manganchalkogenide sind Verbindungen aus Mangan und Elementen der VI.-Hauptgruppe, den sogenannten Erzbildnern (Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur). Durch sukzessive Erhöhung der Mangankonzentration können diese Verbindungen formal aus den in Kapitel 3.2.1 beschriebenen ternären $\text{II}(\text{Mn}^{2+})\text{VI}$ -Halbleitern erhalten werden. Dabei erhält man ein sogenanntes Phasendiagramm, welches den Einfluss der Mangankonzentration auf die magnetischen Phasen beschreibt. Abbildung 3.5 zeigt ein solches Diagramm für den Verbindungshalbleiter $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Die aufgetragenen Messpunkte für kleine Mangankonzentrationen stammen aus den Arbeiten von Yang et al. [36] sowie Swagten et al. [37] der Messwert für $x = 1$ wurde hingegen von V. Weinhold [29] bestimmt.

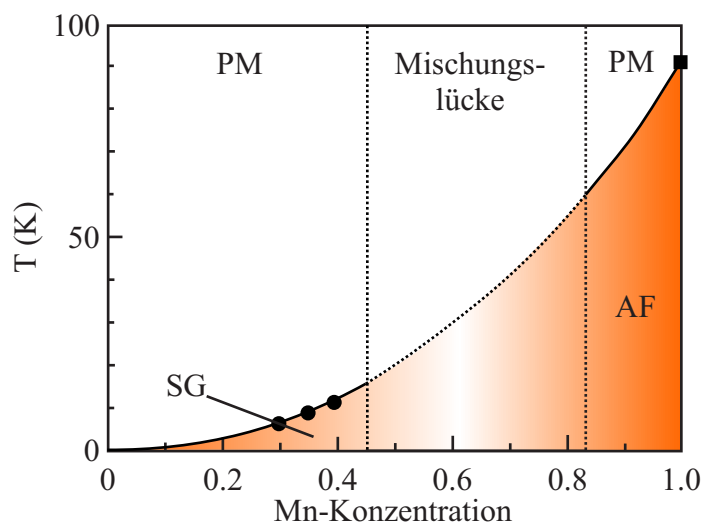


Abbildung 3.5.: Das Phasendiagramm für $(\text{Zn,Mn})\text{S}$ zeigt zunächst für kleine Mangankonzentrationen eine Spinglasphase (SG), die für große Mangankonzentrationen ($>85\%$) in eine antiferromagnetische Phase übergeht. Bezeichnend dabei ist, dass die jeweiligen Übergangstemperaturen mit der Mangankonzentration ansteigen. Allerdings existiert bei den ternären Materialien eine sogenannte Mischungslücke, bei der die Mn-Löslichkeit im Wirtskristall überschritten wird.

Das Phasendiagramm des tetraedrischen $(\text{Zn,Mn})\text{S}$ zeigt für kleine Mangankonzentrationen, wie in Kapitel 3.2.1 angedeutet, eine eingefrorene Spinglasphase (SG). Für sehr große Konzentrationen bildet das System jedoch eine antiferromagnetische Phase (AF) aus. Die Übergangstemperatur, welche den Übergang aus diesen geordneten bzw. eingefrorenen Zuständen in eine paramagnetische Phase (PM) beschreibt, zeigt dabei eine Zunahme mit der Mangankonzentration. Ab einem gewissen Mangangehalt tritt jedoch eine sogenannte Mischungslücke auf, bei der die Löslichkeit des Mangans in den entsprechenden Wirtskristallen überschritten wird, sodass keine ternäre Verbindung mehr vorliegt. Am Beispiel $(\text{Zn,Mn})\text{S}$ wird die Manganlöslichkeit ab einem Gehalt von 45% überschritten [38]. Zudem kristallisiert speziell MnS in einer NaCl-Struktur, sodass ein Zinkblende-Kristall eher einen metastabilen Zustand dieser Struktur verkörpert. Im Hinblick auf die Herstellung entsprechender Kristalle kann das Problem der Mischungs-

lücke mit Hilfe sogenannter Nichtgleichgewichtswachstumsmethoden gelöst werden. Diese werden in Kapitel 5.1 näher beschrieben.

Mit Hilfe solcher konzentrationsabhängiger Betrachtungen wie in Abbildung 3.5 kann man nun weitere Materialparameter, wie die Gitterkonstante und die Bandlückenenergie der Manganchalkogenide bestimmen. Dafür ist in Abbildung 3.6, ausgehend von verschiedenen Wirtskristallen, die Bandlückenenergie (E_g) gegen die Mangankonzentration aufgetragen.

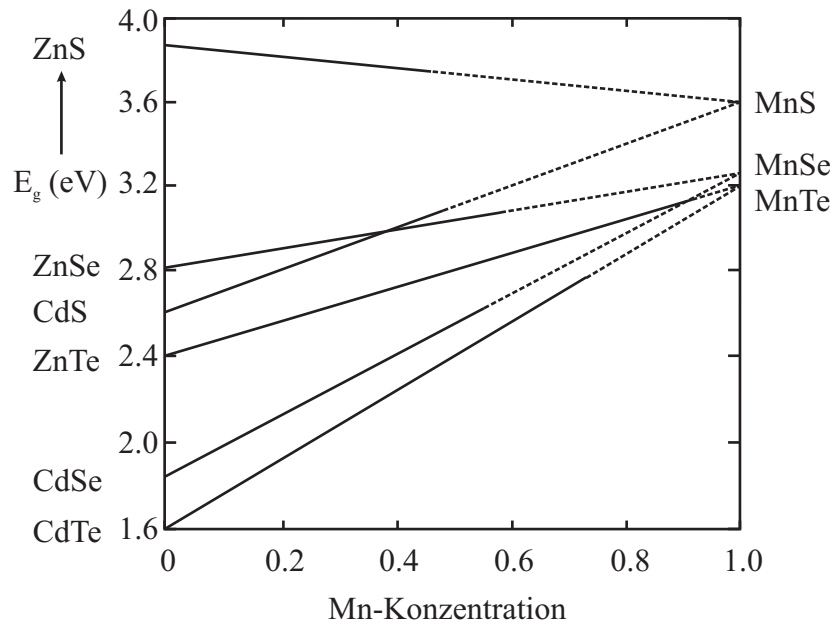


Abbildung 3.6.: Die Änderung der Bandlückenenergie einiger verdünnt mangan-dotierter Halbleiter zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Mangankonzentration [28], sodass eine einfache Extrapolation über die Mischungslücke hinweg (---) entsprechende Werte für die Manganchalkogenide liefert.

Hierbei ist zu erkennen, dass die Bandlückenenergien offensichtlich dem einfachen linearen Gesetz von Vegard folgen [28], sodass aus diesen durch eine Extrapolation über die Mischungslücke die Energien E_g für die zugehörigen Mn-VI-Verbindungen erhalten werden können. Dabei zeigt sich, dass die Manganchalkogenide insbesondere in Zinkblende-Struktur, deren Materialparameter in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind, eine Klasse von Halbleitern mit großer Bandlücke repräsentieren.

Tabelle 3.1.: Materialparameter der Manganchalkogenide bei Raumtemperatur

Verbindung	E_g (eV)	NaCl		Zinkblende	
		Gitterkonstante (\AA)		E_g (eV)	Gitterkonstante (\AA)
MnS	2.8 [39]	5.2233 [40]		3.7 [28]	5.615 [13]
MnSe	2.5 [39]	5.462 [41]		3.3 [28]	5.93 [41]
MnTe	--	--		3.2 [28]	6.33 [42]

3.2.3. Magnetische Ordnung in Manganchalkogeniden

Neben den kristallinen Eigenschaften, auf die in Abschnitt 3.2.2 eingegangen wurde, sind die magnetischen Eigenschaften der Manganchalkogenide von Interesse. Dazu gehört insbesondere die sogenannte magnetische Ordnung, d.h. die Anordnung der magnetischen Momente in der geordneten Phase. So können z.B. in bestimmten kristallinen Anordnungen der verschiedenen fcc-Gitter, zu denen auch die NaCl- und die Zinkblende-Struktur gehören, magnetisch frustrierte Momente auftreten. Ein bekanntes Beispiel für ein antiferromagnetisch frustriertes System ist das in Abbildung 3.7 dargestellte zweidimensionale Dreiecksgitter, da sich dort augenscheinlich die magnetischen Momente nicht alle antiparallel ausrichten können. Im Gegensatz zu diesem einfachen System kann der frustrierte Zustand in dem dreidimensionalen Analogon der fcc-Gitter nicht einfach durch eine Schrägstellung der Momente kompensiert werden. [43].

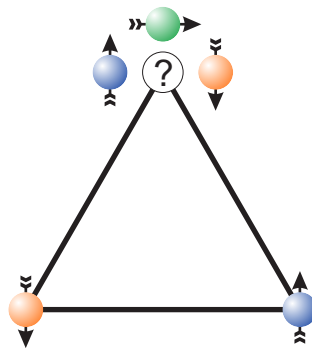


Abbildung 3.7.: Die Darstellung eines zweidimensionalen Dreiecksgitters macht deutlich, dass in einem frustrierten Antiferromagneten nicht alle magnetischen Momente antiparallel ausgerichtet werden können.

Die Spinordnungen in antiferromagnetischen Systemen hängen also stark von ihrer Gitterstruktur ab. So können für die wichtigen fcc-Gitter im Wesentlichen drei sogenannte magnetische Einheitszellen gefunden werden. Die dabei auftretenden magnetischen Ordnungen, welche nur die magnetischen Momente berücksichtigen, vom sogenannten antiferromagnetischen Typ-I, -II und -III unterscheiden sich dabei nur in der Kopplung der Nachbar- bzw. übernächsten Nachbarmomente.

In antiferromagnetischen Systemen vom Typ-I findet man ferromagnetisch geordnete Schichten der magnetischen Momente, die über eine Zwischenschicht antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die sich daraus ergebende Einheitszelle entspricht einem einfachen fcc-gitter. Ausgehend von einem beliebigen magnetischen Moment auf diesem Gitter, findet man also jeweils vier ferromagnetisch ausgerichtete Nachbarn in der Ebene sowie jeweils vier antiparallel ausgerichtete Momente in den Schichten darüber und darunter. Die übernächsten Nachbarn sind in dieser Struktur alle parallel ausgerichtet [44]. Wichtiger für die Gruppe der Manganchalkogenide sind jedoch die in Abbildung 3.8 dargestellten magnetischen Anordnungen vom Typ-II und -III, da diese zu den Kristallen der NaCl- und Zinkblende-Struktur gehören. In Antiferromagneten vom Typ-II, der Spinordnung in NaCl-Kristallen, findet man entlang der Kanten und parallel zu diesen antiferromagnetisch gekoppelte Momente. Die so erhaltene magnetische Einheitszelle ist im Vergleich zur chemischen Einheitszelle doppelt so groß. Durch die antiparallele

Anordnung auf den Kanten ergeben sich in diesem Typ ferromagnetisch geordnete (111)-Flächen. Ausgehend von einem beliebigen Spin findet man in der Ordnung vom Typ-II jeweils sechs ferro- und sechs antiferromagnetisch gekoppelte Nachbarn sowie weitere sechs antiferromagnetisch ausgerichtete übernächste Nachbarn. Da sich die Kopplungen der benachbarten Momente kompensieren und alle übernächsten Nachbarn antiferromagnetisch gekoppelt sind, besitzt diese Struktur keine frustrierten Bindungen.

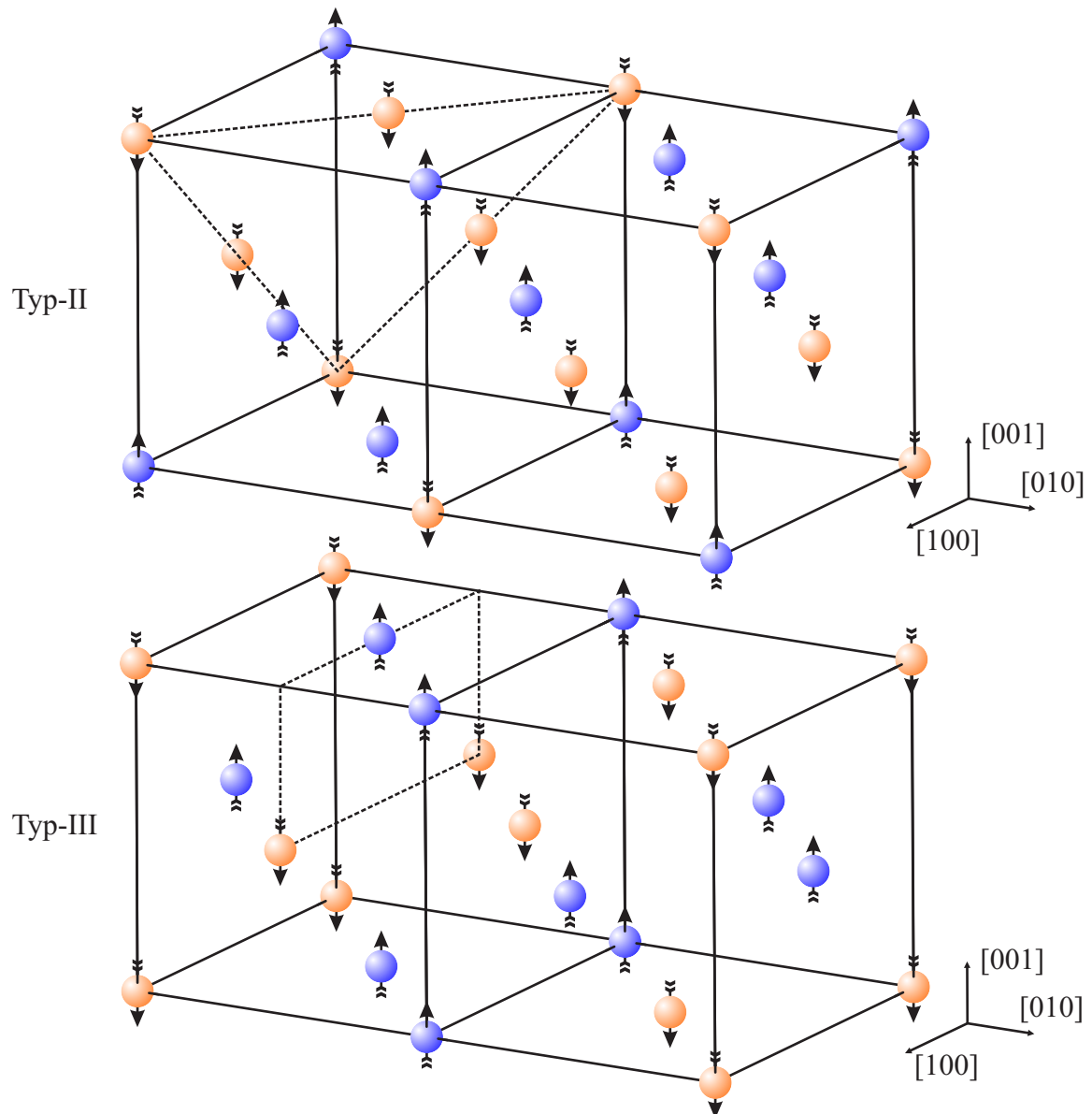


Abbildung 3.8.: NaCl und Zinkblende-Kristalle magnetischer Halbleiter, zeigen unterschiedliche Ordnungen in der magnetischen Phase. Während in der NaCl-Struktur eine magnetische Ordnung vom Typ-II etabliert wird, findet man für Zinkblende-Kristalle eine Anordnung vom Typ-III. Die Struktur vom Typ-II bildet dabei ferromagnetische (111)-Flächen (---) aus. Im Typ-III hingegen findet man eine flächenzentrierte antiferromagnetische Anordnung der magnetischen Momente auf den (010)-Ebenen (---).

Zinkblende-Kristalle bilden jedoch eine Ordnung vom Typ-III aus. In dieser Struktur, die ähnlich dem Gitter vom Typ-I ist, findet man auf den (010)-Ebenen ferromagnetische Flächen auf deren Zentren jedoch ein antiparallel gekoppelter Spin sitzt. Diese Flächen sind nun so angeordnet, dass die gegenüberliegenden Seitenflächen ((100)-Ebene) eine identische Spinorientierung aufweisen. Damit findet man in Typ-III Antiferromagneten 12 Nachbarn von denen acht anti- und 4 ferromagnetisch gekoppelt sind sowie vier parallel und zwei antiparallel angeordnete übernächste Nachbarn. Die aufgrund der Spinanordnung in dieser Struktur, welche im Vergleich zur chemischen Einheitszelle ebenfalls doppelt so groß ist, auftretenden 4 frustrierten Nachbarbindungen sorgen für einige sehr interessante Phänomene. So können zum Beispiel Spinglasphasen oder entartete magnetische Grundzustände auftreten [45].

3.2.4. Magnetische Kopplung

Im Hamilton-Operator (Gln. (2.20)) wird die Größe \mathcal{J} eingeführt, die eine Kopplung zwischen magnetischen Momenten in Festkörpern parametrisiert. Welchen Ursprung diese magnetische Kopplung hat und vor allem wodurch sie beeinflusst werden kann, sodass die in Kapitel 3.2.3 beschriebenen antiferromagnetischen Ordnungen entstehen, bedarf einer weiteren Diskussion. Betrachtet man dafür zunächst die immer vorhandene Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Mn^{2+} -Ionen im Abstand a_B (Bohr-Radius), mit dem magnetischen Moment μ_B sowie der Feinstrukturkonstante $\alpha = 1/137$

$$E \approx \frac{\mu_0 \mu_B^2}{4\pi a_B^3} = \alpha^2 \cdot 13.6 \text{ eV} \approx 0.7 \text{ meV}, \quad (3.1)$$

erkennt man schnell, dass aufgrund dieser verhältnismäßig kleinen Größe, keine magnetische Ordnung oberhalb von wenigen Kelvin ($0.7 \text{ meV}/k_B = 8 \text{ K}$) existieren dürfte. Jedoch können die bei dieser Betrachtung außer Acht gelassenen wichtigen Konzepte des Pauli-Prinzips und der Coulomb-Wechselwirkung magnetische Kopplungen auch bei höheren Temperaturen begünstigen. In diesem Zusammenhang unterscheidet man im Wesentlichen zwischen einem sogenannten direkten und einem indirekten Austausch der magnetischen Momente, die in Manganchalkogeniden durch die d-Elektronen des Mangans erzeugt werden. Allerdings spielt der direkte Austausch bei der Bildung einer antiferromagnetischen Kopplung eher eine untergeordnete Rolle, da bei diesem durch einen ausreichend großen Überlapp der d-Wellenfunktion benachbarte magnetische Momente aufgrund des Pauli-Prinzips antiparallel ausgerichtet werden müssen und die Kristallstruktur der Mn-VI-Verbindung einen solchen Austausch verwehrt. Bei einem indirekten Austausch allerdings wechselwirken die lokalisierten magnetischen Momente der Manganionen über benachbarte Anionen bzw. über freie Elektronen. So ist es beispielsweise denkbar, dass die 5 Elektronen der 3d-Schale des Mangans, die aufgrund der Hund'schen Regeln alle parallel ausgerichtet sind, umliegende freie Elektronen „spinpolarisieren“ [46], was zu einer Beeinflussung des magnetischen Moments in einem benachbarten Manganion führen kann. Diese nach Rudermann, Kittel, Kasuya und Yosida benannte RKKY-Wechselwirkung hängt über den Ausdruck

$$\mathcal{J} = \frac{2m_e I^2 k_F^4}{(2\pi)^3 \hbar^2} \cdot F(2k_F r) \quad (3.2)$$

mit dem Austauschintegral \mathcal{J} zusammen, dabei ist I ein mittleres Austauschmatrixelement, m_e die Elektronenmasse, r der Abstand zum nächsten lokalen magnetischen Moment und k_F der Fermi-Impuls. Die RKKY-Wechselwirkung ändert nun aufgrund von

$$F(x) = \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^4} \quad (3.3)$$

abhängig vom Abstand der magnetischen Momente ihr Vorzeichen, sodass mit dieser, wie in Abbildung 3.9 dargestellt, sowohl eine ferro- als auch eine antiferromagnetische Kopplung etabliert werden kann.

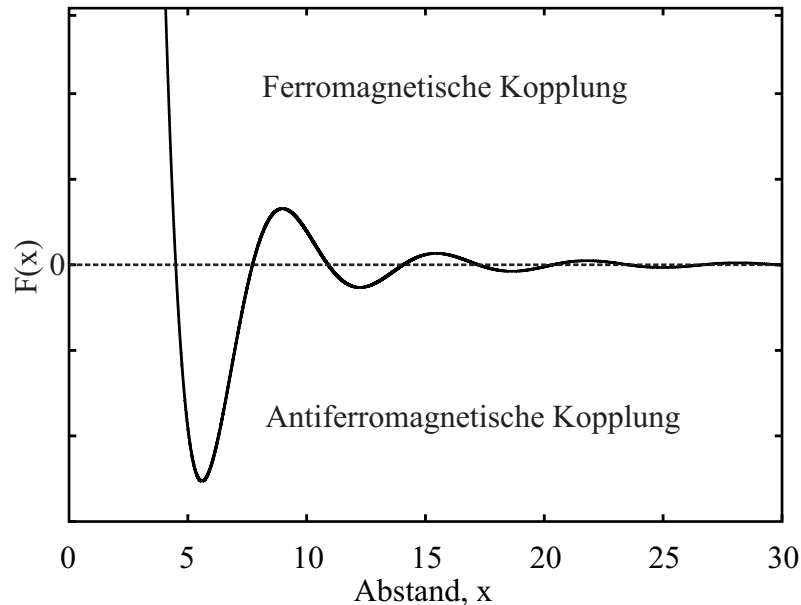


Abbildung 3.9.: In der RKKY-Wechselwirkung kann abhängig vom Abstand der magnetischen Momente eine ferro- oder antiferromagnetische Kopplung etabliert werden.

Da diese Kopplung jedoch freie Ladungsträger in den entsprechenden Materialien voraussetzt, scheidet auch die RKKY-Wechselwirkung als Verursacher einer magnetischen Kopplung für die undotierten Mn^{2+} -VI-Verbindungen aus.

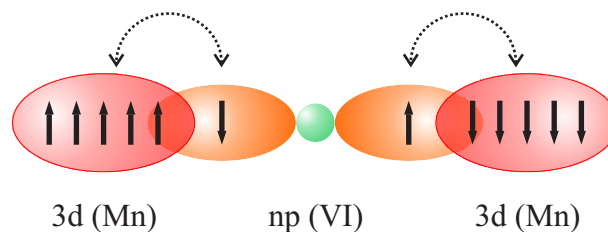


Abbildung 3.10.: Durch den Überlapp von Wellenfunktionen der 3d-Zustände des Mangans und der p-Zustände der Chalkogenide wird in der d-p-d Superaustauschwechselwirkung durch das Pauli-Prinzip eine antiferromagnetische Kopplung benachbarter Momente erreicht.

Eine sehr wichtige Wechselwirkung im Hinblick auf die Etablierung einer magnetischen Kopplung in den Manganchalkogeniden ist der von H. A. Kramers 1934 [47] postu-

lierte und von P. W. Anderson 1950 und 1959 beschriebene Superaustausch [48]. Bei diesem Austauschmechanismus wird die Kopplung der magnetischen Momente, wie in Abbildung 3.10 illustriert, über die p-Zustände der Elemente der VI.-Hauptgruppe realisiert. Durch einen ausreichend großen Überlapp der Wellenfunktionen der d-Zustände des Mangans und der p-Zustände der Chalkogenide wird aufgrund der parallelen Stellung der d-Elektronenspins ein weiterer der p-Elektronen antiparallel ausgerichtet. Das Pauli-Prinzip sorgt nun weiter dafür, dass der Spin des zweiten p-Elektrons wiederum antiparallel ausgerichtet wird, sodass im Endeffekt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den magnetischen Momenten etabliert wird. Allerdings hängt die magnetische Ordnung der Superaustauschwechselwirkung im Allgemeinen von vielen Faktoren ab. Dazu gehören u. a. die Größe des Überlapps, die Orbitalstruktur und auch die Entartung dieser. Aus diesem Grund kann die Klärung der magnetischen Kopplung in Manganchalkogeniden komplex werden. Goodenough, Kanamori und Anderson haben jedoch drei sehr einfache, aber in den meisten Fällen zutreffende, Regeln (GKA-Regeln) aufgestellt [49], mit deren Hilfe man die magnetische Wechselwirkung klassifizieren kann. Zu diesen GKA-Regeln gehört der sogenannte

1. **180°-Austausch** zwischen gegenüberliegenden d-Orbitalen, die jeweils gefüllt (s. Abb. 3.10) oder nicht gefüllt sind, mit den p-Zuständen der Chalkogenide, sodass eine antiferromagnetische Kopplung generiert wird,
2. der **180°-Austausch** zwischen einem gefüllten und einem leeren d-Orbital mit den p-Zuständen, was zu einer schwach ferromagnetischen Kopplung führt, sowie
3. der **90°-Austausch** zwischen den d-Orbitalen, einem p_z - und einem p_y -Orbital, welcher wiederum zu einer schwachen ferromagnetischen Kopplung führt.

Da die magnetische Kopplung der d-p-d-Austauschwechselwirkung über Atomorbitale vermittelt wird, hängt diese, wie in Kapitel 3.2.3 dargestellt, stark von der kristallinen Bindung ab. Nun verliert die Größe \mathcal{J} , wie in Abbildung 3.9 angedeutet, offensichtlich mit dem Abstand der magnetischen Momente an Wirkung. Aus diesem Grund kann man in guter Näherung für die folgenden Betrachtungen annehmen, dass die magnetische Kopplung nur über die Nachbar- bzw. übernächsten Nachbarmomente wirkt [17], sodass der Hamilton-Operator in Gleichung (2.20) mit den Austauschintegralen \mathcal{J}_{nn} und \mathcal{J}_{nnn} für die magnetische Kopplung der Nachbar bzw. übernächsten Nachbarmomente in der Form

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j = \hat{H} = - \mathcal{J}_{nn} \sum_{nn} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mathcal{J}_{nnn} \sum_{nnn} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_k \quad (3.4)$$

geschrieben werden kann. Mit dieser Gleichung erhält man durch korrektes Aufsummieren der entsprechenden ferro- bzw. antiferromagnetisch gekoppelten Nachbarn für die Grundzustandsenergie (bei $T = 0$ K) der in Abbildung 3.8 dargestellten Spinordnungen der Manganchalkogenide, den einfachen Ausdruck

$$E_G^{\text{RS}}(0 \text{ K}) = \langle \hat{H} \rangle = 6\mathcal{J}_{nnn}S^2 \quad (3.5)$$

für die NaCl- sowie

$$E_G^{\text{ZB}}(0 \text{ K}) = (4\mathcal{J}_{nn} - 2\mathcal{J}_{nnn})S^2 \quad (3.6)$$

für die Zinkblende-Struktur. Dabei ist zu erkennen, dass aufgrund der 6 antiferromagnetisch gekoppelten übernächsten Nachbarn in der Spinordnung vom Typ-II die nnn-Wechselwirkung dominiert, während in Antiferromagneten vom Typ-III der Einfluss benachbarter magnetischer Momente größer ist. Dieser Trend spiegelt sich auch in der Größe der Austauschintegrale wieder. So findet man beispielsweise für die Austauschintegrale \mathcal{J}_{nn} und \mathcal{J}_{nnn} von MnS in der NaCl-Struktur

$$\frac{\mathcal{J}_{\text{nn}}}{k_{\text{B}}} = -7.0 \text{ K [50]} \text{ und } \frac{\mathcal{J}_{\text{nnn}}}{k_{\text{B}}} = -12.5 \text{ K [50]},$$

wohingegen in Zinkblende-Kristallen

$$\frac{\mathcal{J}_{\text{nn}}}{k_{\text{B}}} = -10.5 \text{ K [35]} \text{ und } \frac{\mathcal{J}_{\text{nnn}}}{k_{\text{B}}} = -7.2 \text{ K [35]}$$

gilt. Generell kann man mit Hilfe des Verhältnisses $\mathcal{J}_{\text{nn}}/\mathcal{J}_{\text{nnn}}$ Aussagen über die Art der Spinordnung treffen. Liegt dieses Verhältnis für eine antiferromagnetische Kopplung beispielsweise unter $1.5 \dots 2.0$, bildet sich, wie man Abbildung 3.11 entnehmen kann, eine antiferromagnetische Ordnung vom Typ-III (AF III) aus. Findet man jedoch einen Wert oberhalb dieser Größe ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass eine magnetische Ordnung vom Typ-II (AF II) etabliert wird.

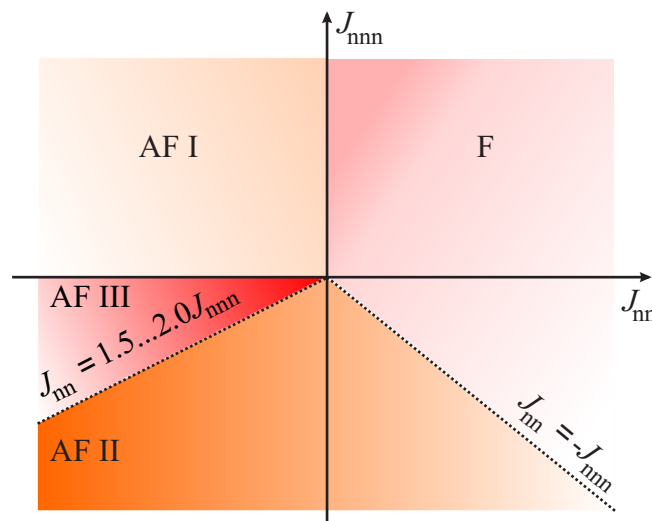


Abbildung 3.11.: Die verschiedenen Typen der antiferromagnetischen (AF) Spinordnung kann man mit Hilfe des Verhältnisses $\mathcal{J}_{\text{nn}}/\mathcal{J}_{\text{nnn}}$ der Austauschintegrale klassifizieren.

4. Experimenteller Zugang

In Kapitel 3 wurden einige fundamentale Materialeigenschaften von magnetischen Halbleitern, insbesondere die der Manganchalkogenide, näher beleuchtet. Um einen experimentellen Zugang zu diesen zu erlangen, kann auf eine Vielzahl an Messverfahren zurückgegriffen werden. Darunter stellen die in Abschnitt 4.1 und 4.2 vorgestellten Techniken der optischen Spektroskopie und die Messung magnetischer Eigenschaften mit Hilfe der Elektronenspinresonanz sowie mit einer supraleitenden Quanteninterferenzeinheit wichtige dieser Arbeit zugrundeliegende Methoden dar.

4.1. Optische Verfahren

Aufgrund der Bandlücken in Halbleiterstrukturen kann man durch Einstrahlung von Licht oder auch durch genügend hohe Temperaturen, wie in Kapitel 3.1.2 angedeutet, Elektronen (-) aus dem Valenz- in das Leitungsband anregen.

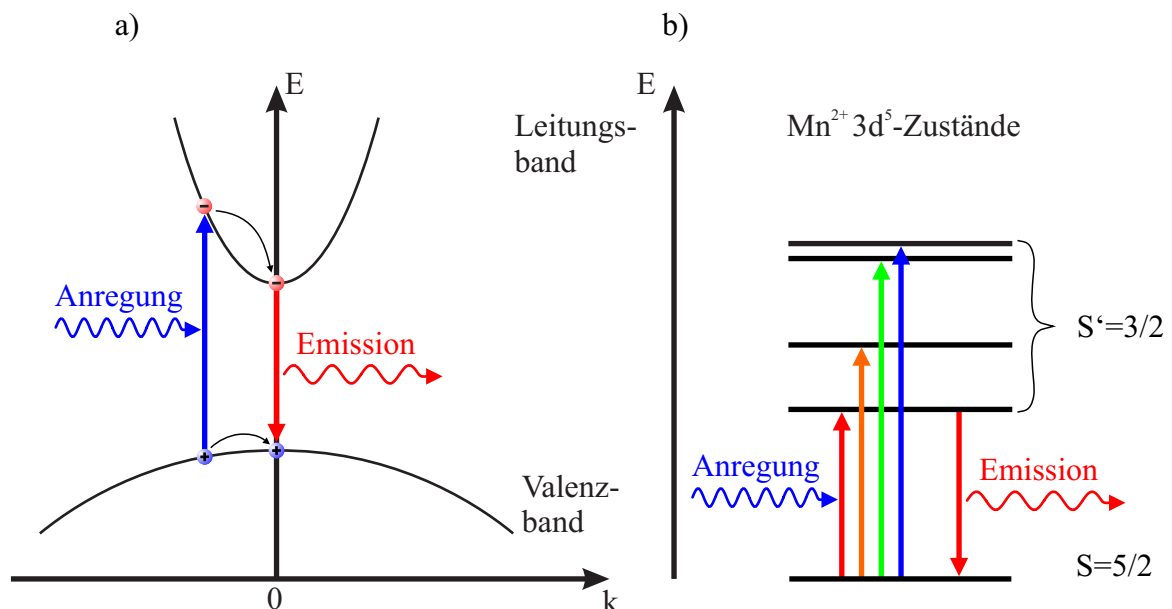


Abbildung 4.1.: a) In einem direkten Halbleiter relaxieren angeregte Elektronen (-) im Leitungsband und die generierten Löcher (+) im Valenzband an die entsprechenden Bandextrema am Γ -Punkt, wo sie unter Emission von Photonen rekombinieren können. b) Neben diesen Prozessen in Halbleitern können weiterhin auch noch intra-Orbitalübergänge realisiert werden.

Bei diesem Übergang, der wegen des geringen Photonenimpulses ($\Delta k = 0$) senkrecht

abläuft (s. Abb. 4.1 a)), bleibt eine Elektronenfehlstelle (+) im Valenzband zurück. Die so generierten Elektronen und „Löcher“ im Leitungs- bzw. im Valenzband relaxieren im Fall direkter Halbleiter durch Emission von Phononen oder auch durch Wechselwirkung mit anderen Elektronen zu den entsprechenden Bandextrema am Γ -Punkt. Dort angelangt können diese Ladungsträger strahlend rekombinieren, was im Experiment als Photolumineszenzsignal (PL-Signal) detektiert werden kann. Bei diesen Emissionen muss man im Wesentlichen zwischen den oben erläuterten Band-zu-Band und exzitoni-schen Übergänge unterscheiden. Letztere sind durch die Ausbildung wasserstoffähnlicher Zustände aus Elektron-Loch-Paaren mit Bindungsenergien von wenigen meV und einer Energielage unterhalb der Bandlücke des entsprechenden Materials charakterisiert. Neben den durch die Bandstruktur bzw. durch kristalline Fehlstellen der Halbleiter bestimmten Übergänge können jedoch, wie in Abbildung 4.1 b) am Beispiel der Mangan 3d-Zustände angedeutet, sogenannte intra Orbitalübergänge beobachtet werden. Solche internen d-d Übergänge von einem $S = 5/2$ - in einen angeregten $S' = 3/2$ -Zustand sind prinzipiell paritäts- und nach der Auswahlregel $\Delta S = 0$ auch spinverboten. Jedoch können diese in kristallinen Bindungen, wie in Kapitel 5.2 näher erläutert wird, gelockert werden, sodass ein entsprechender Übergang wahrscheinlicher wird. Natürlich gehören zu den oben beschriebenen Rekombinationsprozessen auch nicht strahlende, die der Detektion in optischen Experimenten zunächst entgehen.

4.1.1. Zeitaufgelöste Spektroskopie

In der zeitaufgelösten Spektroskopie werden Photolumineszenzsignale zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung mit einer monochromatischen Quelle, meist einem Laser, detektiert, somit stellt diese Technik ein Werkzeug zur Untersuchung der Dynamiken von angeregten Ladungsträgern in Halbleiterstrukturen dar. Die dafür genutzte Messanordnung ist in Abbildung 4.2 illustriert. Als Anregungsquelle steht ein sogenannter Nd:YAG-Laser der Firma „Quantel“ zur Verfügung. Dabei handelt es sich um einen vier Niveau-Festkörperlaser, bei dem der interne Übergang ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4F_{11/2}$ der aktiven Nd^{2+} -Ionen im Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{YAG:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) Wirtskristall für ein Anregungslicht der Wellenlänge $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (1.17 eV) sorgt. Das Besondere an diesem Lasersystem ist, dass der Nd:YAG-Kristall durch eine Stroboskoplampe mit einer Frequenz von 10 Hz optisch gepumpt wird, sodass 10 Laserpulse pro Sekunde mit einer temporalen Halbwertsbreite von etwa 5 ns sowie einer maximalen Pulsleistung von 2 W emittiert werden können. Durch diesen Pulsbetrieb wird der Zugang zur zeitaufgelösten Spektroskopie eröffnet. Jedoch ist die Anregungsenergie von 1.17 eV für eine Vielzahl an Untersuchungen zu gering, daher besteht weiter die Option diese mit Hilfe eines Frequenzverdopplers, -verdreifachers oder eines -vervierachers unter Verlust der Impulsleistung zu erhöhen. Solche nichtlinearen optischen Medien, sogenannte harmonische Generatoren („second, third and fourth harmonic generators“, SHG, THG, FHG), die vor den Laserkopf montiert werden, sorgen für eine Vervielfachung der Ausgangsfrequenz von etwa 282 THz (1064 nm) auf eine Wellenlänge von 532 nm (2.33 eV), 355 nm (3.49 eV) sowie 266 nm (4.66 eV). Die so erhaltenen Laserlinien werden durch ein Prisma von noch vorhandenen störenden Artefakten und Grundschwingungen aus der Frequenzvervielfachung räumlich getrennt. Um Kontrolle über die Leistung des Anregungslichtes zu

haben, bevor es auf die Probe geleitet wird, besteht die Möglichkeit dieses mit Hilfe des Reflektionsverlustes an maximal 48 Glasplatten in einem „Abschwächer“ zu regulieren.

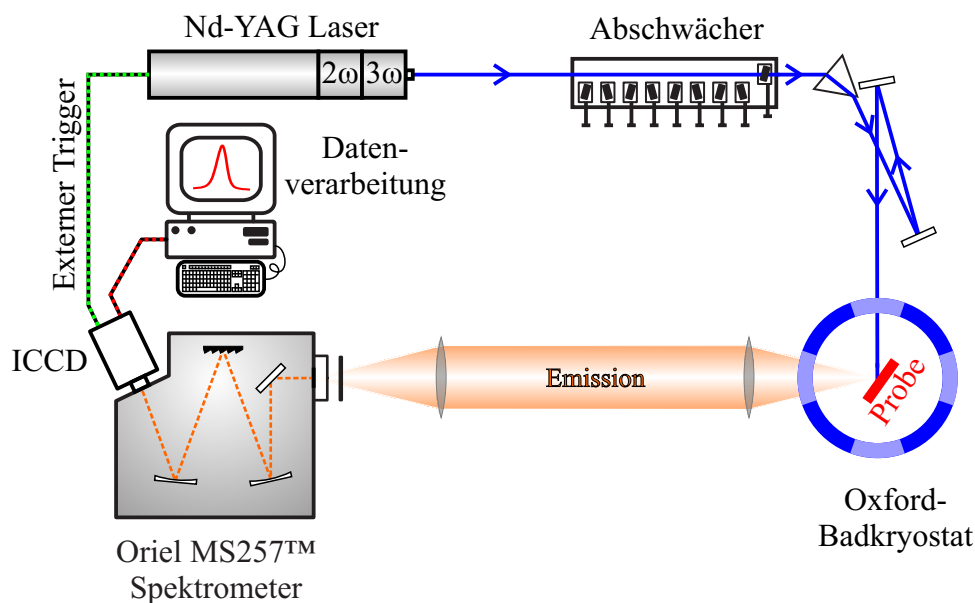


Abbildung 4.2.: Für die zeitaufgelösten Spektroskopie wird ein mit 10 Hz gepulster Nd:YAG Laser zur Anregung der Helium gekühlten Proben verwendet. Die so gewonnene Emission wird dann über ein Linsensystem und einem Monochromator mit Hilfe einer ICCD, die extern getriggert ist, detektiert.

Das entsprechende PL-Signal der Proben, die in einem „Oxford“ Helium-Badkryostat eingebaut sind und damit bei Temperaturen von 10 bis 290 K untersucht werden können, wird auf den Spalt eines 0.25 m Gitter-Spektrometers (LOT „MS257“) fokussiert. Dort wird es spektral zerlegt und mit Hilfe einer ICCD-Kamera („Intensified Charged Coupled Device“) der Firma „Andor“ detektiert. Aufgrund der Repetitionsrate des Lasers von 10 Hz erlaubt die in Abbildung 4.2 gezeigte Anlage eine Verfolgung des Signals bis zu 100 ms nach der Laseranregung. Durch ein externes Triggersignal, das vom Lasersystem an die ICCD-Kamera weitergegeben wird, ist es möglich das Photolumineszenzsignal für beliebige Verzögerungen („Delay“) nach der Anregung zu vermessen. Dabei wird, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, das Maximum des Laserimpulses als Zeitnullpunkt definiert. Für die Aufnahme einer Transiente eines Signals mit Hilfe des Programms „AndoriStar“ muss neben der Wahl eines geeigneten Delays noch ein Detektionsbereich festgesetzt werden, welcher in Abbildung 4.3 durch die schwarzen Rechtecke angedeutet ist und eine partielle temporale Integration des Spektrums definiert. Durch eine beliebige n -fache Summation dieses Bereichs auf die Verzögerung kann damit das abklingende Signal in n Zeitschritten vermessen werden. Eine Akkumulation der verschiedenen Spektren bei den entsprechenden Zeiten erlaubt weiterhin eine Intensivierung der Photolumineszenz, sodass nicht zuletzt dadurch und durch die Licht verstärkende ICCD-Kamera Signale bis auf 4 bis 5 Größenordnungen unter ihrer Ursprungsintensität zeitlich verfolgt werden können.

Neben der zeitaufgelösten Spektroskopie erlaubt die Messanordnung auch sogenannte „quasi“-CW Messung (Continuous Wave, Dauerstrich). Dabei wird im Gegensatz zu der

oben beschriebenen Methode nur ein Zeitfenster zu einem beliebigen Zeitpunkt nach der Laseranregung mit einem verhältnismäßig großen Detektionsbereich aufgenommen.

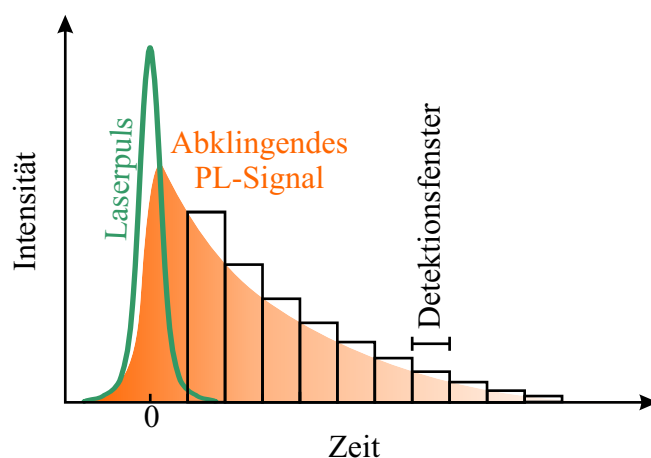


Abbildung 4.3.: In der Zeitaufgelösten Spektroskopie wird das temporale Maximum der Anregung als Zeitnullpunkt festgesetzt. Die Aufnahme einer Transienten erfolgt durch Wahl eines Delays und durch Festsetzung entsprechender Detektionsfenster. Eine n -fache Aufsummierung dieser auf den Delay führt im Endeffekt zu einer Abklingkurve mit n Messpunkten.

4.1.2. Magneto-optische Spektroskopie

Das in Kapitel 4.1.1 beschriebene Prinzip zur Aufnahme eines Photolumineszenzspektrums, beschreibt nun einen Prototyp für alle nachfolgend aufgeführten optischen Messverfahren, zu denen auch die sogenannte magneto-optische Spektroskopie gehört. Bei dieser Methode wird neben der Temperatur (10-290 K) auch ein externes Magnetfeld als veränderbarer Größe zur Untersuchung der verschiedenen Proben herangezogen. Dafür befinden sich diese, wie in Abbildung 4.4 skizziert, in einem Helium-Badkryostat der Firma „Oxford“, der mit einem Nb-Spulensystem ausgestattet ist. Niob (Nb) ist ein supraleitendes Material mit einer Sprungtemperatur von 9.275 K [51], was zur Folge hat, dass sich die Magnetspulen des Kryostaten, der auf 4.2 K (LHe-Temperatur) abgekühlt wird, in einem supraleitenden Zustand befinden, sodass mit dieser Anlage homogene Magnetfeldstärken von 0 bis 7 T realisiert werden können. Die optische Anregung der zu untersuchenden Strukturen wird mit Hilfe eines Argon-Ionen (Ar^+ -Ionen) CW-Lasers vorgenommen. Dieses „Coherent INNOVA“-System gehört zur Familie der Edelgas-Laser, bei denen im Wesentlichen die ionischen Übergänge in einem erzeugten Plasma für eine Vielzahl an möglichen Laserlinien sorgen. Im Falle des Ar^+ -Ionen Lasers liegen diese im Bereich von 333.6 nm (3.71 eV) bis 528.7 nm (2.34 eV) und können mit Hilfe eines Prismas und passenden Spiegelsatzes ausgekoppelt werden. Unter der Vielzahl dieser Linien werden im Wesentlichen die starken Linien bei 363.8 nm (3.41 eV), 454.5 nm (2.73 eV) sowie 514.5 nm (2.41 eV) für die Untersuchungen in dieser Arbeit herangezogen. In Abbildung 4.4 ist zu erkennen, dass durch eine spezielle Einkopplung des Anregungslichtes in den Kryostaten über zwei Spiegel am Probenhalter eventuell

störendes Laserstreulicht in der Emission minimiert wird. Die Detektion des Photolumineszenzsignals erfolgt analog zur zeitaufgelösten Spektroskopie mit Hilfe eines Linsensystems, einem 0.5 m-„Spex“ Gitterspektrometer sowie einer einfachen CCD-Kamera.

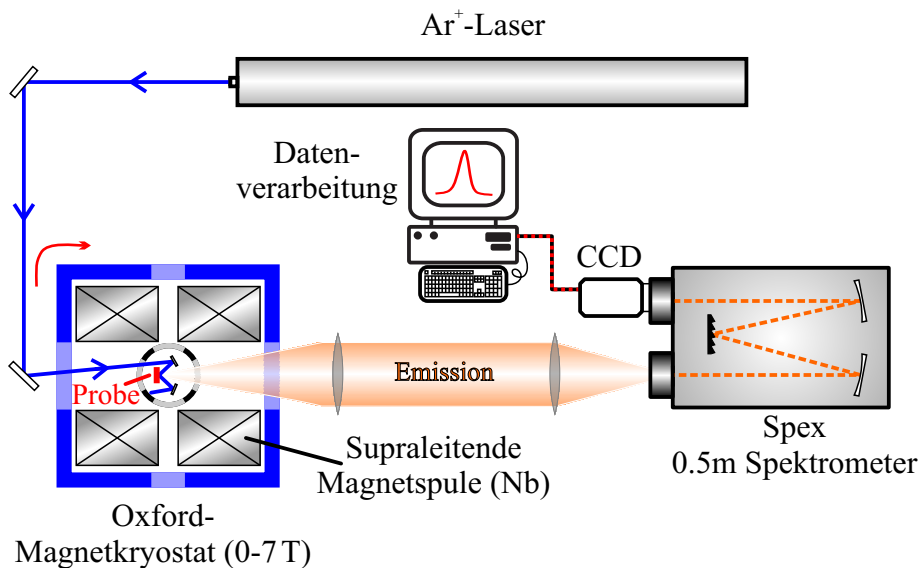


Abbildung 4.4.: Bei der magneto-optischen Spektroskopie befinden sich die Proben in einem Magnetbadkryostat, der drehbar gelagert ist, sodass Magnetfelder von 0-7 T in verschiedenen Richtungen (Voigt und Faraday) an den Proben etabliert werden können. Als Anregungsquelle stehen verschiedene Laserlinien eines Ar^+ -Ionen Lasersystems zur Verfügung. Das PL-Signal wird mit einem Spektrometer und einer CCD-Kamera detektiert.

Als besonderes „Feature“ ist bei der in Abbildung 4.4 gezeigten Messanordnung der Magnetkryostat drehbar gelagert, sodass bei gleich bleibender Einkopplung des Laserlichtes durch einfaches Drehen des Kryostaten homogene Magnetfelder verschiedener Richtung an die Probe angelegt werden können. Man unterscheidet dabei zwischen der sogenannten Faraday- und Voigt-Geometrie. In der Faraday-Geometrie liegt ein Magnetfeld parallel zur Messrichtung (zum ausfallenden Licht) an, während es in der Voigt-Anordnung senkrecht dazu ausgerichtet ist.

4.1.3. Anregungsspektroskopie

Die Anregungsspektroskopie (Photoluminescence Excitation Spectroscopy, PLE) stellt eine Sonderform der Photolumineszenzspektroskopie dar, da dort einige Vorteile der Absorptions- bzw. Reflexionsmessungen vereint werden. Konkret bedeutet dies, dass mit der PLE-Spektroskopie eine genaue Charakterisierung der elektronischen Übergänge, welche die entsprechenden Emissionen speisen, möglich wird. Zur Aufnahme eines PLE-Signals befinden sich die Proben in einem „CryoVac“-Durchflusskryostaten, mit dem Temperaturen im Bereich von 10 bis 290 K erzielt werden können. Abbildung 4.5 zeigt, dass im Gegensatz zu den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2, wo ein Laser als Anregungsquelle dient, in der vorliegenden Messanordnung wahlweise das Spektrum einer Halogen-Weißlicht- bzw. einer Xenon-Hochdrucklampe verwendet werden kann. Mit

dieser Kombination aus Weißlichtquellen steht ein großer Teil des sichtbaren bzw. des Ultravioletten Spektrums von 250 bis 750 nm als Anregung zur Verfügung (s. Anhang A). In der PLE-Spektroskopie wird nun im Wesentlichen die Amplitude des Emissionssignals der zu Untersuchenden Probe in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge detektiert. Dafür ist den Weißlichtquellen ein „Triax 320“-Gitterspektrometer angeschlossen. Auf der Detektionsseite befindet sich ein weiteres Gitterspektrometer der Firma „Zeiss“, welches fix auf eine Wellenlänge eingestellt wird. Diese Detektionswellenlänge entspricht der spektralen Lage des von der Probe emittierten Photolumineszenzsignals, sodass die Antwort dieser auf verschiedene Anregungswellenlängen, die kleiner als die Emissionswellenlänge gewählt werden, untersucht werden kann.

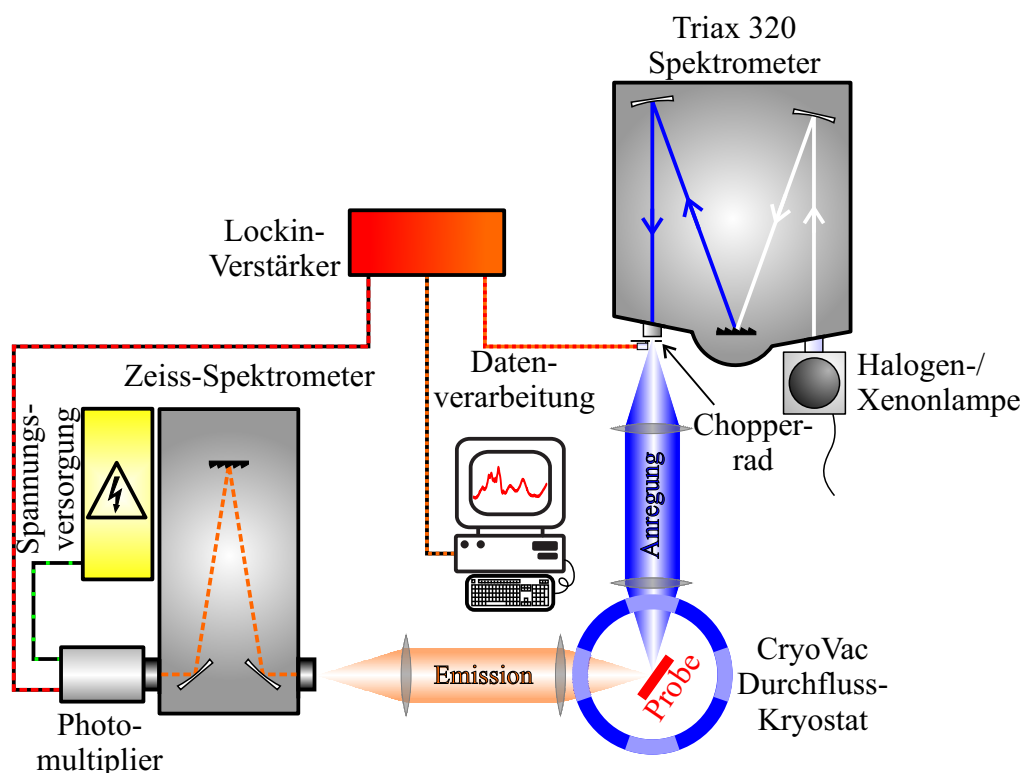


Abbildung 4.5.: Bei der Anregungsspektroskopie wird das Emissionssignal in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge vermessen. Dafür kann mit Hilfe eines Spektrometers wahlweise das Spektrum einer Halogen-Weißlicht- oder einer Xenon-Hochdrucklampe verwendet werden, sodass ein spektraler Bereich von 250-750 nm abgedeckt wird. Zur Detektion der Amplitude des PL-Signals der heliumgekühlten Proben steht ein Photomultiplier, ein Lockin-Verstärker sowie ein zweites Spektrometer, das auf eine gewünschte Detektionswellenlänge eingestellt ist, zur Verfügung.

Als Detektor dient bei der in Abbildung 4.5 dargestellten Messanordnung ein sogenannter Photomultiplier dessen Signal in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge mit Hilfe der Lockin-Technik aufgenommen wird. Der Lockin-Verstärker erhält dabei eine Referenzfrequenz eines „Chopper“-Rades, welche im Anregungslicht steht, sodass störende Einflüsse auf das PLE-Signal minimiert werden.

4.2. Magnetische Verfahren

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen optischen Messverfahren stellen ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Manganchalkogenide dar. Aber auch ein Zugang zu den magnetischen Charakteristika kann, wie in Kapitel 5.4 gezeigt wird, mit diesen Methoden realisiert werden. Als unterstützende Techniken stehen zudem noch magnetische Messverfahren zur Verfügung. Unter der Vielzahl möglicher Methoden interessieren dabei insbesondere die Verfahren zur Messung der Magnetisierung mittels eines sogenannten SQUID-Magnetometers sowie die Elektronenspinresonanz, die ein Bindeglied zwischen magnetischen und optischen Messverfahren darstellt.

4.2.1. SQUID-Untersuchungen

Zur Bestimmung der Magnetisierung mit einer sogenannten supraleitenden Quanteninterferenzeinheit (Superconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice, SQUID) nutzt man die Eigenschaften eines supraleitenden Ringes, da in diesem aus quantenmechanischen Gründen ein magnetischer Fluss, der einem ganzzahligen Vielfachen des Flussquants $\Phi = \pi\hbar c/e$ entspricht, etabliert werden kann. Ändert sich nun ein äußeres Magnetfeld zum Beispiel durch die veränderliche Magnetisierung bestimmter Proben, werden in dem supraleitenden Ring Kreisströme induziert, welche den magnetischen Fluss auf das nächstgelegene Vielfache des Flussquants anheben bzw. absenken.

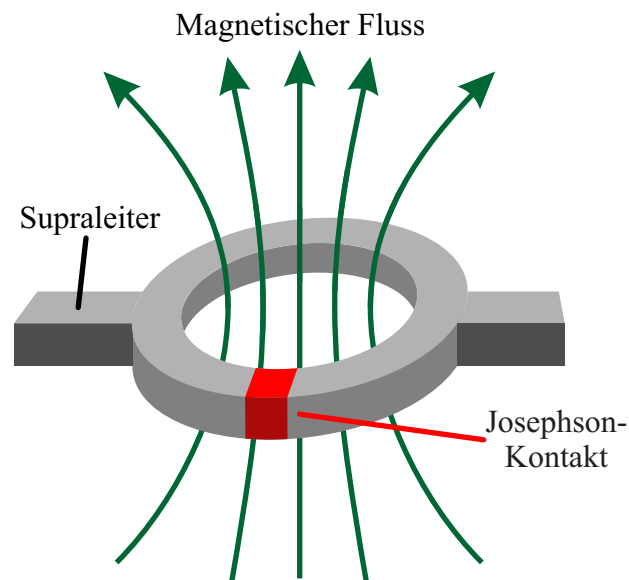


Abbildung 4.6.: Der SQUID-Ring ist ein Supraleiter, der an einer oder mehreren Stellen durch einen Josephson-Kontakt unterbrochen wird. Durch diese „Engstelle“ wird ein messbares Signal erzeugt, welches Auskunft über die Magnetisierung bzw. die Suszeptibilität liefert.

Das dadurch erzeugte Signal ist jedoch zu klein für jegliche elektronische Detektion. Allerdings kann mit Hilfe des sogenannten Josephson-Tunneleffekts daraus eine messbare

Größe gewonnen werden. Dafür wird der supraleitende Ring, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, an einer bzw. zwei Stellen durch ein normal leitendes Material unterbrochen. Letztere Variante ist unter dem Namen DC-SQUID bekannt, bei dem durch direktes Kontaktieren der supraleitenden Hälften ein Strom so angelegt wird, dass die supraleitenden Elektronenpaare (Cooper-Paare) durch die künstlichen „Engstellen“ (Josephson Kontakte) tunneln können. Dieser Effekt führt zu einer vom äußeren Magnetfeld abhängigen messbaren elektrischen Spannung am SQUID-Ring. Die zugehörige Fluss-Spannungskennlinie des DC-SQUID-Detektors beschreibt näherungsweise einen periodischen Verlauf, dessen Periode genau den Flussquanten entspricht [52]. In dem für diese Arbeit verwendeten SQUID-Magnetometer („MPMS-XL5“) kommt jedoch ein sogenannter RF-SQUID-Sensor (Radio Frequency, RF) zur Anwendung. Dieser Ring ist nur an einer Stelle unterbrochen (s. Abb. 4.6) und wird induktiv in einen Schwingkreis eingebracht. Dabei induziert ein äußeres Feld einen Wechselstrom, der analog zur DC-Anordnung zu einem messbaren Signal führt.

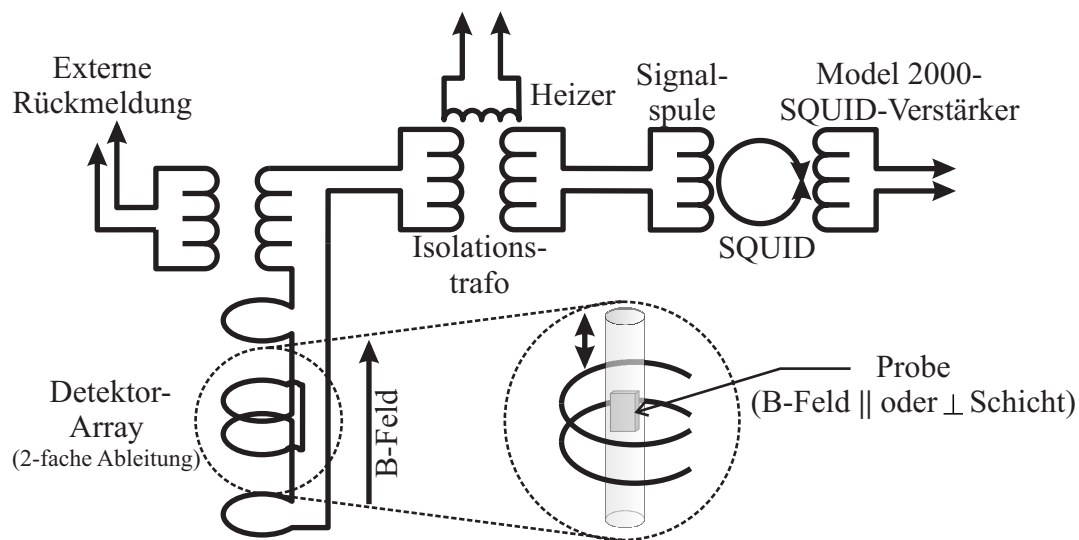


Abbildung 4.7.: Bei dem vorliegenden Messkreis zur Bestimmung der Suszeptibilität befindet sich der RF-SQUID-Detektor nicht direkt an den Proben, sondern kann induktiv in den Messkreis eingebracht werden. Mit Hilfe eines entsprechend konfigurierten Spulenarrays im Probenraum wird die zweifache Ableitung der Änderung des magnetischen Flusses bestimmt. Dafür werden die Proben im Mittelpunkt dieses Arrays während der Messung kontinuierlich auf und ab bewegt.

Eine Darstellung dieses SQUID-Magnetometers der Firma „Quantum Design“ („MPMS-XL5“), welches am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg steht, ist in Abbildung 4.7 zu sehen. Bei dieser Messanordnung befindet sich die RF-SQUID Detektionseinheit nicht direkt im Probenraum, sondern kann über supraleitende Transformatorspulen induktiv in den Messkreis eingekoppelt werden. Eine Heizung („Heizer“) dient dabei als Steuerung der Leitfähigkeit der Spulen. Außer dem Probenraum, in dem homogene Magnetfelder von -5 bis 5 T etabliert werden können, besteht der Messkreis im Wesentlichen aus einem Array supraleitender Spulen. Diese sind so konfiguriert, dass die zweifache Ableitung des magnetischen Flusses detektiert wird. Zur Messung einer Änderung des magnetischen Flusses muss die Probe in dem homogenen

Magnetfeld kontinuierlich bewegt werden. Dazu wird diese zu Beginn jeder Messung im Mittelpunkt des Messarrays justiert (zentriert). Nach der Zentrierung stehen im Wesentlichen zwei Messmodi zur Verfügung. Im sogenannten „Reciprocating Sample“-Modus wird die Probe mit einer festen Amplitude und Frequenz im Spulenmittelpunkt bewegt, wohingegen im „DC“-Modus die Probe über mehrere Zyklen schrittweise auf und ab durch das Messarray geführt wird. Zur Bestückung des Probenkryostaten, in dem Temperaturen von 2 bis 300 K eingestellt werden können, werden die zu untersuchenden Proben in einem dünnen Plastikstrohhalm (mit geringer diamagnetischer Suszeptibilität) montiert, sodass die Magnetfeldlinien diese Wahlweise senkrecht bzw. parallel zur Probenschicht durchdringen.

4.2.2. ESR-Untersuchungen

Die Elektronenspinresonanz (ESR) stellt ein Bindeglied zwischen der optischen Spektroskopie und den „rein“ magnetischen Messmethoden dar, da sich hinter diesem Begriff im Wesentlichen die resonante Absorption von Mikrowellenstrahlung durch paramagnetische Ionen bzw. Molekülen in einem statischen Magnetfeld verbirgt. Die Technik der Elektronenspinresonanz erlaubt damit also Rückschlüsse auf lokale elektronische Eigenschaften in Festkörpern.

Bringt man beispielsweise die Manganchalkogenide mit fünf ungepaarten Elektronen ($S = J = 5/2$) der 3d Schale des Mangans in ein Magnetfeld, wird aufgrund der Wechselwirkung des zugehörigen magnetischen Momentes ($5\mu_B$) die $2J + 1$ -fache Entartung der Gesamtdrehimpulszustände aufgehoben. Ein solches als Zeeman-Effekt bekanntes Phänomen sorgt für eine äquidistante Aufspaltung in $m_J = -J \dots J$ Zustände mit der Energie

$$E_Z = g\mu_B m_J B_z, \quad (4.1)$$

dabei wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit wegen $J_Z = \hbar m_J$ ein externes Magnetfeld in z-Richtung angenommen. Zwischen diesen Zuständen sind nun Dipolübergänge mit $\Delta m_J = \pm 1$ erlaubt, welche in der Elektronenspinresonanz gezielt angeregt werden können. Da für die Energiedifferenz der einzelnen Übergänge die einfache Beziehung

$$\Delta E = g\mu_B B_z \quad (4.2)$$

gilt, kann man für eine bestimmte Frequenz f der eingestrahlten Mikrowellen die einfache Bedingung

$$hf = g\mu_B B_z \quad (4.3)$$

für eine paramagnetische Resonanz aufstellen. Das zur Messung solcher Resonanzen verwendete ESR-Spektrometer der Firma „Bruker“ steht am Lehrstuhl für Experimentalphysik V der Universität Augsburg. Bei dieser in Abbildung 4.8 illustrierten Anlage wird das externe Magnetfeld bei konstanter Mikrowellenfrequenz durchgeföhren („Feldsweep“), um die entsprechende Resonanzbedingung aus Gleichung (4.3) zu finden. Denkbar wäre natürlich auch ein sogenannter „Frequenzsweep“ bei dem die Mikrowellenfrequenz variiert wird. Dies ist jedoch aufgrund der Verwendung von Resonatoren nicht möglich.

Zur Erzeugung der Mikrowellenstrahlung wird eine „Bruker ER041XG“ Mikrowellenbrücke verwendet, die im X-Band bei etwa 9.35 GHz mit einer maximalen Leistung von 200 mW arbeitet. Diese durch einen Gunn-Oszillator [53] generierte Mikrowellenstrahlung gelangt über einen Zirkulator zur Probe in einen „Bruker ER410ST“-Standart Hohlraumresonator. Dabei muss die Mikrowellenkopplung so auf diesen eingestellt werden, dass ohne ein externes Magnetfeld für alle Leistungen keine Reflexion stattfindet.

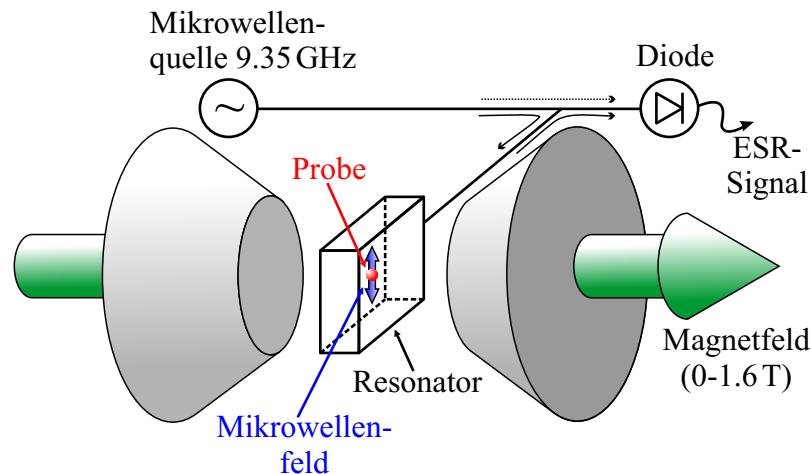


Abbildung 4.8.: Bei der Elektronenspinresonanzmessanordnung befinden sich die Proben in einem Hohlraumresonator zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten, der für die Zeeman-Aufspaltung der im Grundzustand entarteten Niveaus sorgt. Mit einem dazu senkrecht eingestrahlt Mikrowellenfeld werden dann Dipolübergänge induziert.

Für das bei der ESR-Messung benötigte veränderbare externe Magnetfeld sorgt ein Elektromagnet, dessen Pole neben dem Resonator so platziert sind, dass Feldstärken von 0 T bis 1.8 T realisiert werden können. Wird im Experiment beim kontinuierlichen Durchfahren dieses Feldes ein Wert erreicht bei dem die Resonanzbedingung in Gleichung (4.3) erfüllt ist, ändert sich aufgrund der absorbierten Mikrowellenstrahlung die Ankopplung des Resonators. Diese Änderung führt unweigerlich zu einer anteiligen Reflexion von Mikrowellen zurück zum Zirkulator. Dort angelangt wird das Signal auf eine Diode geleitet. Damit diese während der gesamten Messung in ihrem Arbeitsbereich bleibt, muss ein Teil der ursprünglichen Mikrowellenstrahlung zwischen Gunn-Oszillator und dem Zirkulator ausgekoppelt und vor der Detektion mit dem reflektierten Signal phasengleich zusammengeführt werden. Da nun die durch die Elektronenspinresonanzen erzeugten Signale im Allgemeinen sehr schwach sind, wird bei der vorliegenden Messanordnung ein Lockin-Verstärker eingesetzt. Dafür moduliert man das statische Magnetfeld mit einem niederfrequenten ($f_{\text{mod}} = 100 \text{ kHz}$) Feld geringer Amplitude ($B = 0.1 \dots 1 \text{ mT}$), das durch ein integriertes Spulenpaar im Resonator erzeugt wird. Diese Technik führt zu einer deutlichen Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, da im Wesentlichen die Ableitung der Absorption vermessen wird. Zur Temperaturabhängigen Messung dieser ableitungsartigen Signale befinden sich die Proben in einem Kryostaten der einen Temperaturbereich von 4.2 K bis 300 K abdeckt. Da die Proben zusätzlich noch auf einem Goniometer montiert werden, können mit der in Abbildung 4.8 illustrierten Anlage auch winkelabhängige Messungen durchgeführt werden.

5. MnS-Nanostrukturen

Im einleitenden Teil dieser Arbeit wurden einige grundlegende optische und magnetische Eigenschaften von Manganchalkogeniden erarbeitet. Ein Vertreter dieser aus Mangan und Elementen der VI. Hauptgruppe zusammengesetzten Festkörper ist Mangansulfid (MnS). Am Beispiel dieses binären Halbleiters wird im Folgenden auf Grundlage der in Kapitel 2 und 3 erarbeiteten Konzepten der Frage nach den Eigenschaften niederdimensionaler Materialien nachgegangen. Zu den dabei untersuchten Systemen gehören epitaktisch hergestellte MnS-Schichten verschiedener Dicke sowie in mesoporöse Silikate (SiO_2) eingebettete MnS-Nanopartikel. Während die magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel intensiv von Thomas Kurz in seiner Dissertation [44] untersucht wurden, liegen diese bei den zweidimensionalen MnS-Schichten noch im Verborgenen. Beide Materialien haben jedoch gemein, dass einige ihrer optischen Charakteristika noch nicht untersucht wurden. Dazu gehören insbesondere die Erkenntnisse zeitaufgelöster Photolumineszenzmessungen, die nach einer Einführung der Probenstrukturen in Abschnitt 5.1 erläutert werden. Der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt jedoch auf der Beleuchtung magnetischer Phänomene der epitaktisch hergestellten Mangansulfidschichtsysteme. Bevor dafür in Kapitel 5.5 konkret auf experimentelle Befunde eingegangen wird, zeigt Kapitel 5.4 den für diese Untersuchungen benutzten einzigartigen optischen Weg. Abschließend werden in Abschnitt 5.6 noch einige vergleichende magnetische SQUID und ESR-Messungen diskutiert.

5.1. Probenstrukturen

Wie eingangs schon erwähnt, werden in diesem Kapitel im Wesentlichen zwei Materialklassen untersucht. Die null- bzw. eindimensionalen Nanostrukturen und die zweidimensionalen MnS-Schichten. Dabei bezieht sich die Dimensionalität auf die Reduktion einzelner Raumrichtungen im Vergleich zu den Übrigen. Da die Herstellung der Nanopartikel in der Arbeit von Thomas Kurz [44] detailliert nachgelesen werden kann, zeigt Abschnitt 5.1.1 nur die Charakteristika der einzelnen Nanopartikel. In Kapitel 5.1.2, das sich mit den epitaktisch hergestellten Proben befasst, hingegen wird neben den Eigenschaften der verschiedenen Teststrukturen kurz auf die sogenannte Molekularstrahlepitaxie eingegangen.

5.1.1. MnS-Nanopartikel

Die vorliegenden MnS-Nanopartikel sind in sogenannte mesoporöse Silikate (SiO_2) eingelagert. Hinter diesen 1992 von C. T. Kresge et al. [54] entwickelten Materialien ver-

bergen sich hoch geordnete Arrays aus SiO₂-Nanoröhren. Da die große Bandlücke des SiO₂ für eine elektronische Trennung der einzelnen Kanäle sorgen kann, stellen die porösen Strukturen ein ideales Wirtssystem für die Einbettung magnetischer Halbleiter dar. Die Herstellung dieser mesoporösen Materialien beruht im Wesentlichen auf einem selbst organisierenden Prozess in wässriger Lösung, bei dem Tenside die zu bildende Struktur vorgeben. Durch die Zugabe von SiO₂ und eine spätere Trocknung (Kalzinierung) erhält man im Endeffekt eine stabile mesoporöse Matrix, die bei den vorliegenden Proben eine hexagonale Struktur aufweist. Die Einbettung der gewünschten Materialien (hier β -MnS) erfolgt ebenfalls in einer wässrigen Lösung von SiO₂ und entsprechenden Acetaten der späteren Kationen (Mn-Acetat). Durch anschließendes Trocknen und Tempern dieser Mischung in einer H₂S Atmosphäre erhält man dann mit dem Schwefel des Schwefelwasserstoffes das gewünschte einphasige MnS [44]. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, um einen hohen Füllungsgrad der Poren mit dem Gastmaterial zu realisieren. Bei den vorliegenden von F. Brieler et al. [55] synthetisierten Pulverproben, wurden mit Hilfe verschiedener Tenside und Konzentrationen sowie der exakten Kontrolle der Wachstumstemperatur Porengrößen von 3 nm, 5.1 nm, 8.7 nm und 11.6 nm erzielt.

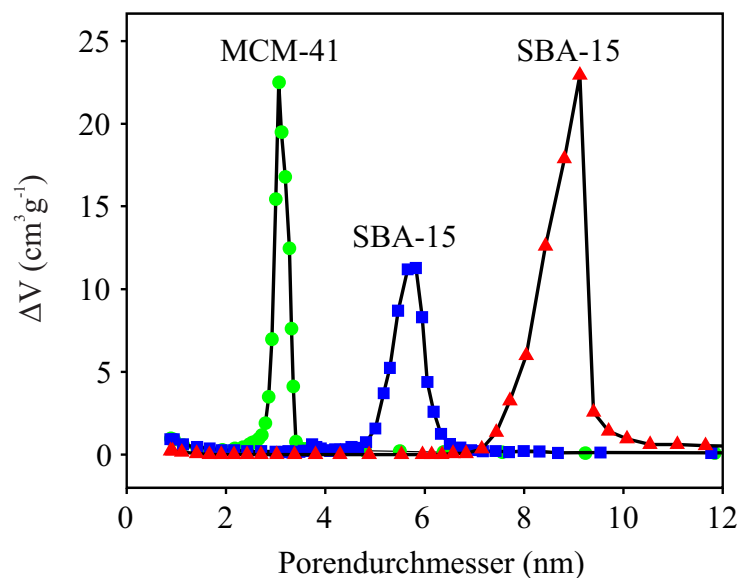


Abbildung 5.1.: Der Porendurchmesser der vorliegenden Proben wird mit Hilfe verschiedener Tenside, deren Konzentration und der exakten Kontrolle der Temperatur eingestellt [55].

Abbildung 5.1 zeigt einige typische Porengrößenverteilungen dieser Proben, die mit Hilfe der Physisorption bestimmt wurden [55]. Dabei stehen die Abkürzungen MCM-41 und SBA-15 für verschiedene Verfahren. Während bei den MCM-41-Proben Cetyl-Trimethyl-Ammonium-Bromid („CTAB“) als Tensid zum Einsatz kommt, werden bei den SBA-15-Proben mit großen Porendurchmessern sogenannte Triblock-Copolymere verwendet. Letzteres Verfahren wurde erstmals von D. Zhao [56] angewendet.

Mit Hilfe von Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM) kann nun gezeigt werden, dass die Inkorporation von magnetischen Halbleitern in die mesoporösen Materialien funktioniert. So zeigt Abbildung 5.2 beispielsweise die Draufsicht einer leeren

Silikatmatrix a) mit 6 nm großen Poren und den Querschnitt eines gefüllten Arrays b) [55, 57, 58]. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Kanäle von dem gewünschten magnetischen Halbleiter durchzogen und voneinander durch eine weiße Silikatwand getrennt sind.

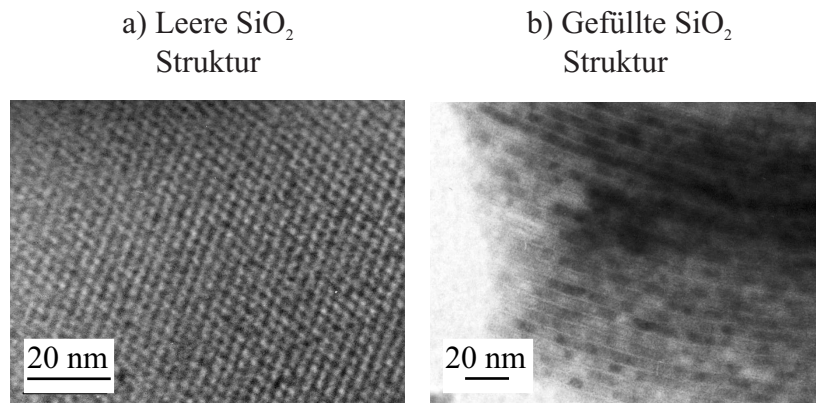


Abbildung 5.2.: a) Die TEM-Aufnahme einer leeren Silikatmatrix zeigt deutlich die gewünschte hexagonale Struktur. b) Bei dem mit einem magnetischen Halbleiter gefüllten Array kann man erkennen, dass die einzelnen Poren von diesem durchzogen sind. SiO₂ erscheint bei der Querschnittsaufnahme als weiße Linie, welche die einzelnen Poren voneinander trennt [55, 57, 58].

5.1.2. Epitaktisch gewachsene β -MnS-Schichten

Im Gegensatz zu den selbst organisierten mesoporösen Strukturen bedarf es bei den vorliegenden Schichtsystemen einer bestimmten Wachstumstechnik. Unter der Vielzahl an diesen Verfahren stellt die sogenannte Molekularstrahlepitaxie (MBE: **M**olecular **B**eam **E**pitaxie) ein weit verbreitetes Verfahren der Hochvakuum-Wachstumstechniken dar. Bei der MBE wird mit Molekularstrahlen, welche die benötigten Elemente für die gewünschte Schicht liefern, nacheinander die Struktur in einem Reaktor epitaktisch auf einem Substrat abgeschieden. Ein großer Vorteil dieser Wachstumstechnik ist, dass dort aufgrund des vorherrschenden Ultrahochvakuums (UHV) über Elektronenbeugungsverfahren, wie RHEED (**R**election **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction), die Möglichkeit besteht, in situ Informationen über die Qualität einzelner abgeschiedener Monolagen zu bekommen [33]. In Kapitel 3.1.1 und insbesondere 3.2.3 wurde angedeutet, dass die metastabile Zinkblende-Struktur des MnS interessante magnetische Eigenschaften offeriert. Solche metastabilen Systeme wurden in der Vergangenheit mit Hilfe vieler verschiedener chemischer Methoden realisiert [10–12], jedoch zeigten die daraus resultierenden Materialien einen polykristallinen Charakter oder vereinten eine Mixtur an verschiedenen kristallinen Phasen, wie die stabile NaCl-Struktur, in sich. Um eine solche Kristallphasenvielfalt in einer MnS-Schicht zu unterbinden, bedarf es epitaktischer Techniken. So gelang es beispielsweise B. J. Skromme et al. [13] bereits 1995 mit Hilfe der Molekularstrahlepitaxie MnS-Schichten bis zu einer kritischen Dicke von 50 nm herzustellen, bei

der erneut die stabile NaCl-Struktur auftritt. Bei dieser besonderen Technik stabilisieren diamagnetische ZnSe-Schichten die metastabile β -MnS Phase, da sich deren Gitterkonstanten (s. Tab. 5.1) nur um ca. 0.95 % unterscheiden. Zudem arbeitet man bei den sogenannten nicht-Gleichgewichtswachstumsverfahren mit sehr geringen Substrattemperaturen von 100 bis 300 °C, sodass aufgrund der geringen Beweglichkeit der Atome beim Wachstum eine Anlagerung an die durch das Substrat vorgegebene Zinkblende-Vorlage stattfindet.

Tabelle 5.1.: Materialparameter bei Raumtemperatur der für die Epitaxie verwendeten Substanzen

Verbindung	Gitterkonstante (Å)	Bandlücke (eV)
β -MnS	5.615 [13]	3.7 [13]
ZnSe	5.669 [59]	2.67 [60]
MgS	5.619 [14]	≈ 5 [15]
GaAs	5.653 [61]	1.424 [62]

Der Gruppe um K. A. Prior der Heriot-Watt Universität in Edinburgh, welche die dieser Arbeit vorliegenden Proben präpariert hat, ist es gelungen die kritische Dicke von β -MnS auf 130 nm anzuheben [14, 15, 63, 64], indem im Gegensatz zu der Arbeit von B. J. Skromme et al. neben den herkömmlichen elementaren Materialquellen Mangan, Magnesium, Zink und Selen, ZnS als Schwefellieferant verwendet wurde. Ein Blick auf einige Gitterparameter der für die MBE infrage kommenden Substanzen in Tabelle 5.1 offenbart nun, dass GaAs mit einer im Vergleich zu ZnSe etwa 0.28 % kleineren Gitterkonstanten als geeignetes Substratmaterial in Frage kommt. Aus diesem Grund sind die in dieser Arbeit verwendeten Proben alle auf einem (100)-GaAs Substrat abgeschieden. Als MBE-Anlage kommt ein „V80H“-Reaktor der Firma „Vacuum Generators“ zum Einsatz, in dem eine Substrattemperatur von 240 bis 270 °C herrscht. Vor der eigentlichen Epitaxieprozedur wird das GaAs durch einen Ätzworgang noch von eventuell störenden Oxidschichten befreit [64].

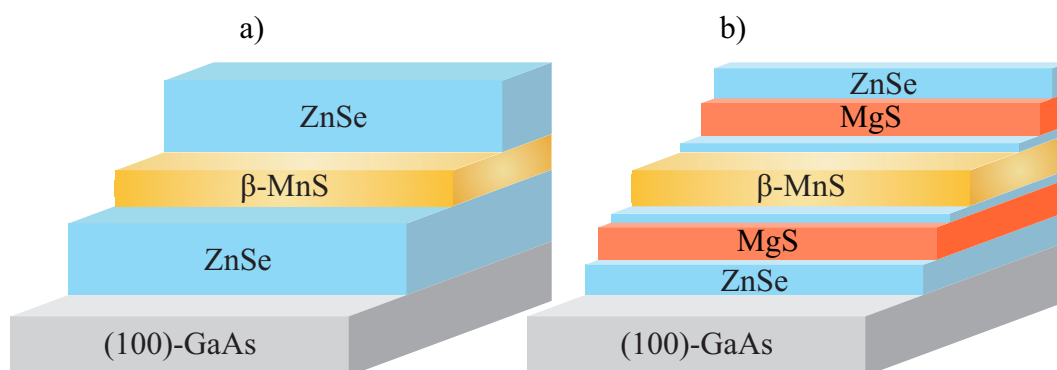


Abbildung 5.3.: Die untersuchten Proben sind im Wesentlichen ein Schichtsystem aus (100)-GaAs Substrat, ZnSe-Pufferschichten und dem zu untersuchenden β -MnS. Dabei muss zwischen a) in ZnSe eingebetteten und b) in MgS eingebetteten Schichten unterschieden werden.

Abbildung 5.3 zeigt eine schematische Darstellung der verschiedenen Schichtsysteme. Beginnend mit dem (100)-GaAs Substrat haben alle Proben eine 50 bis 60 nm dicke

ZnSe-Pufferschicht. Ab diesem Film muss im Wesentlichen zwischen zwei Chargen unterschieden werden. Während bei der einen die β -MnS Schichten direkt auf den Puffer abgeschieden und mit einer weiteren ZnSe-Lage von 50 bis 60 nm abgeschlossen sind (Abb. 5.3 a)), befinden sich die Filme der zweiten Charge zwischen einer MgS/ZnSe-Struktur (Abb. 5.3 b)). Das MgS stellt dabei aufgrund seiner großen Bandlücke eine elektronische Barriere dar und sorgt zudem noch wegen einer schlechten Mischbarkeit mit ZnSe für scharfe Grenzflächen [15].

Um die aufkommende Frage nach dem mechanischen Zug („Strain“) in den vorliegenden Schichtsystemen zu klären, bedarf es im Folgenden eine Gegenüberstellung der Gitterkonstanten der verschiedenen Komponenten. Vergleicht man dafür zunächst das Substrat- mit dem Puffermaterial, erkennt man schnell, dass aufgrund der nur 0.28 % kleineren Gitterkonstanten des Galliumarsenids die ZnSe-Pufferschicht zu großen Teilen relaxiert ist. Da nun aber ZnSe eine etwa 0.95 %-ig größere Gitterkonstante als MnS besitzt, sind die MnS-Schichten einem leichten biaxialen Zug (tensile-Verspannung) ausgesetzt.

Tabelle 5.2.: Probenparameter der in ZnSe eingebetteten Schichten

	HWA1616	HWA1476	HWA1478	HWA1500
GaAs-Substrat	(100)	(100)	(100)	(100)
ZnSe-Puffer (nm)	60	60	60	60
β -MnS (nm)	1.8	4.3	6.5	8.3
ZnSe-Abdeckung (nm)	60	60	60	60

Tabelle 5.2 zeigt nun die genauen Parameter der in ZnSe eingebetteten Proben. Bei dieser Charge handelt es sich um β -MnS Filme in einem Dickenbereich von 1.8 bis 8.3 nm. Auch bei den MBE-Proben kann mit Hilfe des Transmissionselektronenmikroskops die durch Röntgenbeugungsexperimente ermittelte Schichtstruktur verifiziert werden.

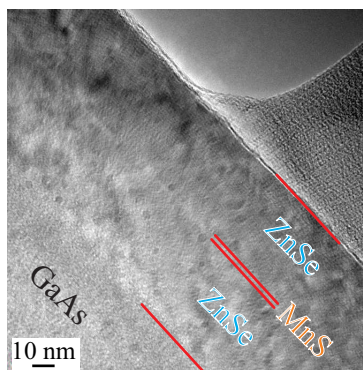


Abbildung 5.4.: Die TEM-Aufnahme der 1.8 nm-Schichtstruktur zeigt beginnend bei dem GaAs-Substrat (links unten) eine „Sandwich“-Struktur aus etwa (50 ± 2) nm dicken ZnSe-Lagen und einer (1.8 ± 0.2) nm dicken β -MnS-Schicht.

Abbildung 5.4 zeigt eine solche Aufnahme der 1.8 nm dicken MnS-Probe (HWA1616). Dabei ist zu erkennen, dass auf dem Substrat, diagonal betrachtet, eine etwa (50 ± 2) nm dicke Schicht folgt. An diese ZnSe-Lage grenzt ein etwa (1.8 ± 0.2) nm breiter heller Streifen, der dem β -MnS zugeordnet werden kann. Dieser ist wiederum mit einer (50 ± 2) nm

dicken ZnSe-Schicht abgedeckt.

Die genauen Daten der in MgS eingebetteten Proben sind in Tabelle 5.3 aufgeführt. Bei diesen Proben handelt es sich um eine etwa 0.28 nm (1 ML) dicke MnS-Schicht- sowie um eine sogenannte Multifilmstruktur bei der eine Sequenz aus MnS 1 ML/ZnSe 1 nm Filmen siebenmal wiederholt aufgewachsen ist.

Tabelle 5.3.: Probenparameter der in MgS eingebetteten Schichten

	HWA1600	HWA1641
GaAs-Substrat	(100)	(100)
ZnSe-Puffer (nm)	50	36
MgS-Schicht (nm)	13	10
ZnSe-Schicht (nm)	1.75	1
		7×
β -MnS	1 ML	(1ML MnS/ 1 nm ZnSe)
ZnSe-Schicht (nm)	5	0
MgS-Schicht (nm)	13	10
ZnSe-Abdeckung(nm)	10	12

Die in MgS eingebetteten Strukturen werden im Folgenden gesondert zu den in Tabelle 5.2 beschriebenen Schichten betrachtet, da diese zum einen sehr dünn sind und zum anderen die zusätzlichen Lagen aus MgS aufgrund der nahezu identischen Gitterkonstante zu MnS (Gitterfehlpassung 0.07 %) für eine Reduzierung des biaxialen Zuges sorgen.

Abschließend sind zur Erinnerung und besseren Übersicht in Tabelle 5.4 noch einmal einige wichtige Charakteristika des Mangansulfids aufgelistet.

Tabelle 5.4.: Wichtige experimentelle Parameter des Mangansulfids

	α -MnS	β -MnS	γ -MnS
Kristall	kubisch-fcc	kubisch-fcc	hexagonal
Antiferromagnet	Typ-II	Typ-III	Typ-III
Gitterkonstante(n)	5.2233 Å [40]	5.615 Å [13]	3.987, 6.438 Å [65]
Néel-Temperatur	152 K [30]	90-100 K [29, 30]	80 K
Curie-Weiss-Temperatur	-465 K [65]	-982 K [65]	-932 K [65]
$ \theta / T_N$	3.10	10.91-9.82	11.70

Bei dieser Auflistung wird erstmals zwischen dem NaCl- (α -MnS), dem Zinkblende- (β -MnS) sowie dem hexagonalen (γ -MnS) Kristall unterschieden. Zusätzlich zu den in vorherigen Kapiteln zusammengetragenen Größen umfasst Tabelle 5.4 noch die aus Suszeptibilitätsmessungen gewonnene Curie-Weiss-Temperatur (θ). Der Wert $|\theta| / T_N$ ist dabei ein Maß für die Stärke der magnetischen Frustration dieser Konfigurationen [66]. Wie schon in Kapitel 3.2.3 angedeutet, ist diese offensichtlich bei den Typ-III Antiferromagneten sehr hoch und wird daher mit einem entsprechend großen Verhältnis $|\theta| / T_N$ quittiert.

5.2. Mangan im Kristallfeld kubischer Symmetrie

Erste Photolumineszenzmessungen bei tiefen Temperaturen (10 K) sowie einer hohen Anregungsenergie von 3.49 eV (355 nm) an den MnS-Schichtsystemen offenbaren die in Abbildung 5.5 dargestellten Emissionslinien. Dabei sind die einzelnen Spektren jeweils auf ihr Maximum normiert. Es ist zu erkennen, dass neben zwei relativ scharfen Emissionsbanden bei 1.513 eV (819 nm) und 2.81 eV (441 nm) eine breite Linie mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 135.6 meV bei etwa 2.09 eV auftritt. Die Banden bei 1.513 eV und 2.81 eV können mit Hilfe eines Vergleiches der Bandlückenenergien von ZnSe ($E_g^{\text{ZnSe}}(4\text{ K}) = 2.83\text{ eV}$ [59]) bzw. GaAs ($E_g^{\text{GaAs}}(0\text{ K}) = 1.519\text{ eV}$ [67]) den entsprechenden exzitonischen Übergängen dieser Verbindungen zugeordnet werden.

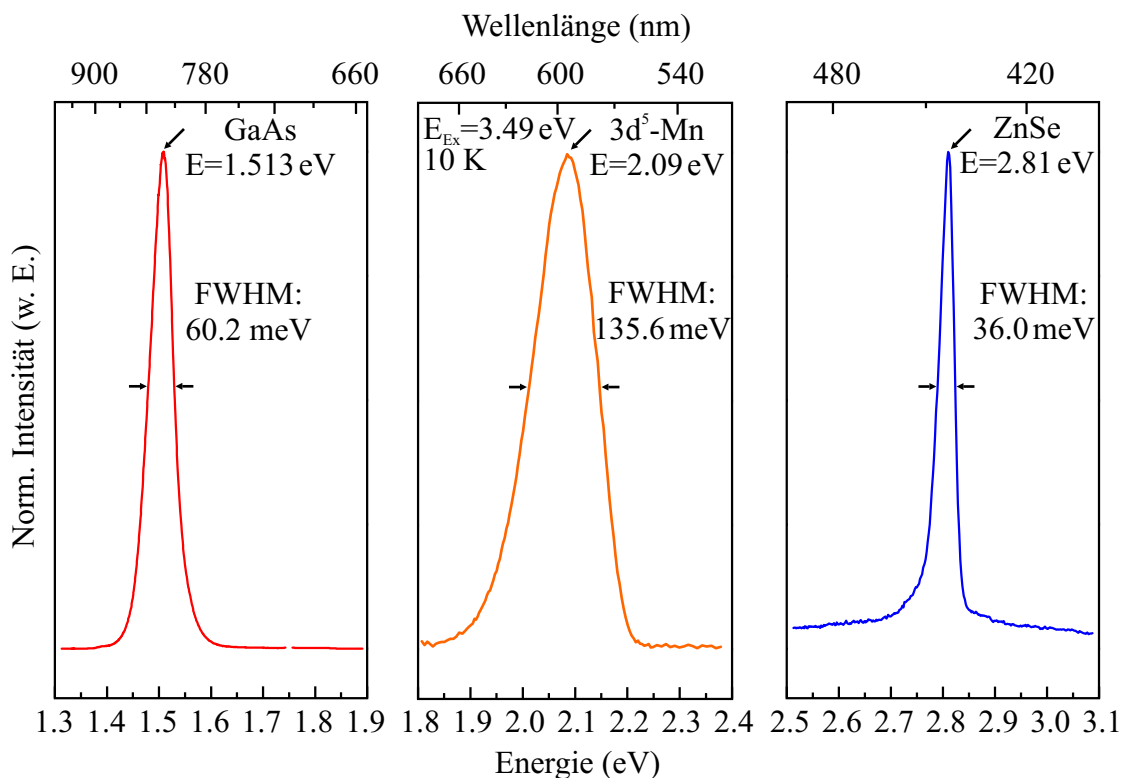


Abbildung 5.5.: Bei einer Anregungsenergie von 3.49 eV und einer Probertemperatur von 10 K zeigen die Spektren der MBE gewachsenen MnS-Schichten neben den Emissionslinien bei 1.513 eV sowie 2.81 eV, welche zu den exzitonischen Übergängen des ZnSe bzw. des GaAs gehören, eine weitere breite Bande bei 2.1 eV. Diese charakteristische Linie wird durch interne d-d-Übergänge der Mn 3d-Zustände hervorgerufen.

Die Emissionsbande um 2.1 eV hingegen gehört zu den in Kapitel 4 erläuterten intra Orbitalübergängen. Konkret handelt es sich bei der in Abbildung 5.5 gezeigten Linie um einen Übergang, hervorgerufen von den fünf 3d-Elektronen der Manganionen, welche in der Zinkblende-Struktur von vier Schwefelionen tetraedrisch umgeben sind. Diese prinzipiell spin- und paritätsverbotenen Übergänge der an der Kristallbindung unteiligten $3d^5$ -Elektronen (s. Kap. 3.1.1) sind nur möglich, da durch ein symmetriebrechendes Kristallfeld der Nachbarionen und eine Wechselwirkung der d-Orbitale mit

anderen s bzw. p-Orbitalen des Mangansulfids die entsprechenden Regeln teilweise aufgehoben werden können. Zur Beschreibung dieser Übergänge werden zunächst die 3d-Zustände eines freien Mangansions betrachtet. Dabei stellt man fest, dass aufgrund der Hund'schen Regel der Grundzustand der fünf d-Elektronen, wie in der Abbildung 3.1.1 illustriert, aus parallel ausgerichteten Elektronenspins besteht. Damit hat der resultierende 6S -Zustand ein Spinmoment von $S = 5/2$ und einen Bahndrehimpuls von $L = 0$. Als angeregte Zustände in freien Manganiolen bezeichnet man in diesem Zusammenhang die durch Elektron-Elektron-Wechselwirkung auftretenden Niveaus mit $S' = 3/2$ sowie $L = 1, 2, 3$ und 4. Diese immer noch $(2L + 1)$ -fach entarteten in Abbildung 5.6 dargestellten 4P , 4D , 4F sowie 4G -Zustände repräsentieren also förmlich das „Umklappen“ eines Elektronenspins.

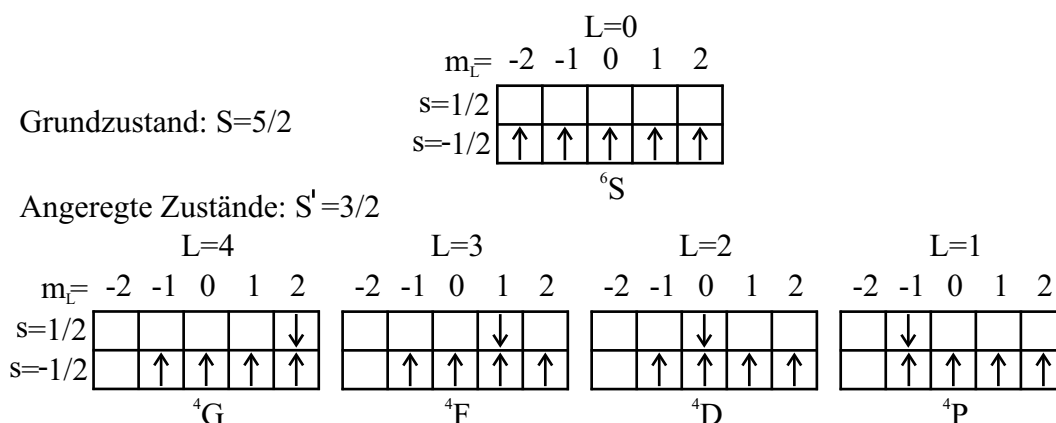


Abbildung 5.6.: Im Grundzustand 6S mit $S = 5/2$ und $L = 0$ sind alle Spins der d-Elektronen parallel angeordnet. Im angeregten Zustand mit $S' = 3/2$ hingegen ist jeweils ein Elektronenspin antiparallel ausgerichtet, sodass in freien Mn-Ionen vier $(2L + 1)$ -fach entartete Zustände mit $L = 1, 2, 3$ und 4 auftreten.

Baut man die $3d^5$ -Zustände in ein Kristallgitter kubischer Symmetrie ein, sorgt im Wesentlichen ein elektrisches Feld, hervorgerufen durch die benachbarten Ionen, in einer Verbindung wie MnS für eine teilweise Änderung der Symmetrie und damit für eine Aufhebung der Entartung der einzelnen Manganniveaus.

Tabelle 5.5.: Aufspaltung der Zustände der freien d-Elektronen in einem kubischen Kristallfeld oktaedrischer O_h - bzw. tetraedrischer T_d -Symmetrie [68]

Niveaus im freien Ion	Entartung	Niveaus im Ligandenfeld
$S (L = 0)$	1	A_1
$P (L = 1)$	3	T_1
$D (L = 2)$	5	E, T_2
$F (L = 3)$	7	A_2, T_1, T_2
$G (L = 4)$	9	A_1, E, T_1, T_2

Die durch dieses sogenannte Ligandenfeld resultierenden Zustände in kubischer Symmetrie, d.h. durch oktaedrische O_h - bzw. tetraedrische T_d -Symmetrie auftretenden Zustände, sind nach der Notation von Mulliken [68] in Tabelle 5.5 aufgeführt. Die Abhängigkeit der Niveaus von der Stärke des vorherrschenden Kristallfeldes Dq wurde

bereits 1950 bis 1960 von Y. Tanabe et al., L. Orgel sowie D. S. McClure [69–72] in der sogenannten Ligandenfeldtheorie parametrisiert. Bei dieser störungstheoretischen Betrachtung wird zur Vereinfachung eine rein ionische Bindung zwischen den Liganden, die als Punktladungen angenommen werden, vorausgesetzt. Damit ist es möglich, mit Hilfe der Elektrodynamik ein störendes elektrisches Potential zu formulieren, das jedoch ein Vielteilchenproblem in sich vereint. Allerdings wird die auftretende Elektronenwechselwirkung des Vielteilchensystems in der Kristallfeldtheorie einfach durch sogenannte Racah-Parameter B und C beschrieben. Somit können durch Wahl der entsprechenden Parameter für die verschiedenen kubischen Symmetrien die Lagen der Manganzustände in Abhängigkeit von Dq dargestellt werden. Abbildung 5.7 zeigt ein solches Tanabe-Sugano-Diagramm für Mangan $3d^5$ -Zustände in einem Zinkblende-Kristall wie β -MnS (T_d -Symmetrie). Eine genaue Beschreibung der Berechnung dieses Diagramms bei dem für die tetraedrische Umgebung die Parameter $B = 50$ meV und $C = 434$ meV [28] verwendet werden, kann in Anhang B nachgelesen werden.

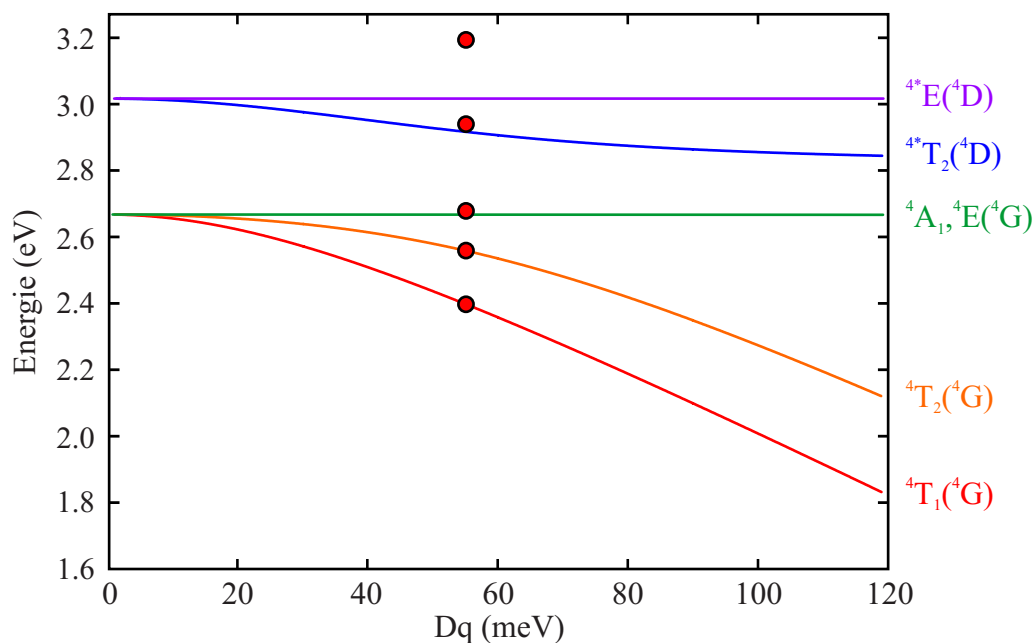


Abbildung 5.7.: Die Kristallfeldabhängigkeit der Energieniveaus in einer tetraedrischen Symmetrie mit den Racah-Parametern $B = 50$ meV und $C = 434$ meV für MnS zeigt eine Abhängigkeit der Zustände $^4T_1(^4G)$, $^4T_2(^4G)$ und $4^*T_2(^4D)$ von Dq . Die Niveaus $^4A_1, ^4E(^4G)$ sowie $4^*E(^4D)$ hingegen bleiben von dem Ligandenfeld unberührt. Die eingezeichneten Punkte stellen die mit Hilfe der Anregungsspektroskopie experimentell ermittelten Übergänge des 8.3 nm dicken MnS-Films dar.

Zudem ist bei dieser Darstellung der Grundzustand $^6A_1(^6S)$ der Mn $3d$ -Niveaus auf 0 eV gesetzt, sodass die in Abbildung 5.7 gezeigten Zustände den jeweiligen Übergangsenergien entsprechen. Das Tanabe-Sugano-Diagramm lässt nun im Wesentlichen erkennen, dass die Zustände $^4T_1(^4G)$, $^4T_2(^4G)$ und $4^*T_2(^4D)$ eine signifikante Abnahme der Übergangsenergie mit steigender Kristallfeldstärke zeigen, während die teilweise noch entarteten Niveaus $^4A_1, ^4E(^4G)$ sowie $4^*E(^4D)$ von Dq unabhängig sind. Mit Hilfe der in Kapitel 4.1.3 erläuterten Technik der Anregungsspektroskopie können im Folgenden

die einzelnen d-d-Übergänge des Mangans experimentell adressiert werden, indem dort als Detektionswellenlänge 600 nm (2.07 eV) gewählt wird, da dies in etwa der spektralen Lage der Manganbande entspricht. Abbildung 5.8 zeigt ein typisches PLE-Spektrum der 8.3 nm dicken MnS-Schicht (HWA1500), das bei einer Temperatur von 10 K aufgenommen und mit Hilfe der verschiedenen Lampenspektren, die in Anhang A gezeigt sind, korrigiert wurde. Zusätzlich zu dem Xenon-Anregungsspektrum ist zur besseren Identifizierung der einzelnen Übergänge insbesondere um 2.6 eV ein weiteres, aufgenommen mit dem kontinuierlichen Spektrum einer Halogenlampe, dargestellt.

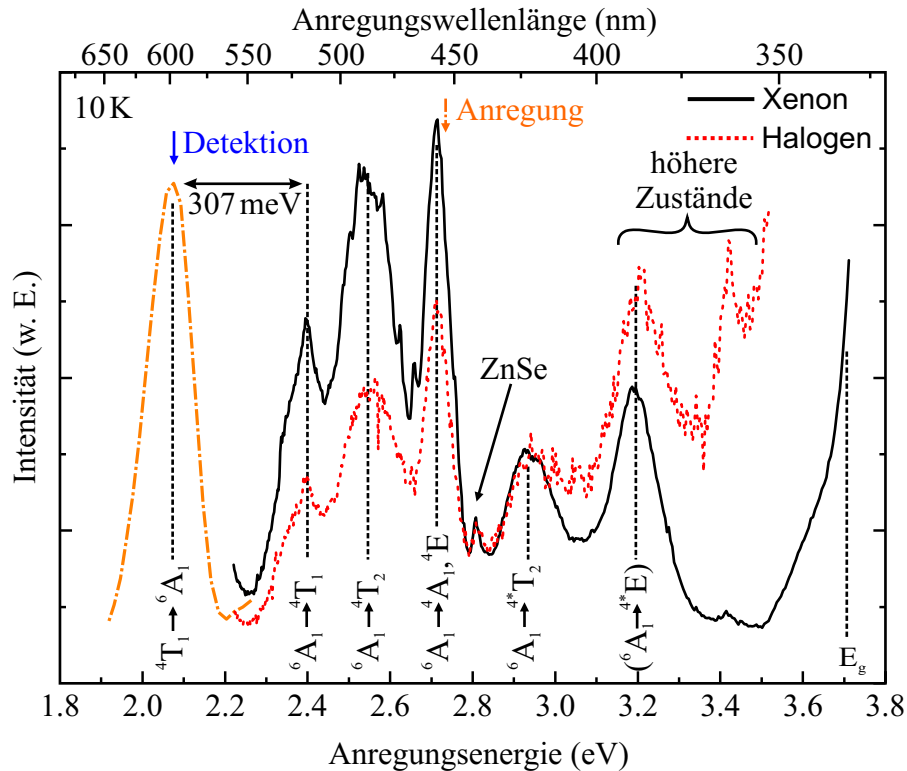


Abbildung 5.8.: Das Anregungsspektrum der Manganemission der 8.3 nm dicken MnS-Schicht offenbart die einzelnen Absorptionsbanden der verschiedenen internen 3d-Übergänge. Neben den zugehörigen Niveaus des Mangan-subsystems ist noch eine weitere Linie bei 2.81 eV zu erkennen, welche dem umgebenden ZnSe zugeordnet werden kann. Diese Tatsache spricht für einen Energietransfer aus dem ZnSe in das Mangansystem.

In Abbildung 5.8 ist gut zu erkennen, dass in einem Energiebereich von 2.2 bis 3.5 eV (564-354 nm) eine Vielzahl an starken Absorptionsbanden auftauchen, die den entsprechenden 3d-Übergängen des Mangans zugeordnet werden können. Ein Vergleich der daraus gewonnenen energetischen Lagen der Niveaus mit den berechneten Zuständen in Abbildung 5.7 liefert eine gute Übereinstimmung für ein Ligandenfeld von $Dq = 55.2$ meV. Zu erwähnen ist dabei jedoch, dass der Übergang bei 3.2 eV durchaus auch zu höheren nicht berechneten Zuständen gehören kann und nicht, wie angedeutet, dem Zustand $4^*E(4D)$ zugeordnet werden muss. Interessanterweise taucht in dem Anregungsspektrum der 8.3 nm dicken MnS-Schicht (Abb. 5.8) eine weitere sehr scharfe Linie bei 2.81 eV auf, die zunächst keinem internen d-d-Übergang zugeordnet werden kann. Bei

genauerer Betrachtung fällt jedoch auf, dass diese mit der bekannten Lage der ZnSe-Emission aus Abbildung 5.5 zusammenfällt. Damit wird also das Mangan 3d-Subsystem bei ausreichend großer Anregungsenergie (>2.81 eV) über sogenannte Energietransferprozesse aus dem ZnSe-System gespeist. Auf diese Mechanismen wird im Detail in Kapitel 5.3 eingegangen. Eine ähnliche Erscheinung kann man auch bei der energetischen Lage der Bandlücke des MnS ($E_g = 3.7$ eV) beobachten. Konkret wird dort E_g durch den hochenergetischen Anstieg des PLE-Signals gekennzeichnet. Zu Beginn dieses Abschnitts wurde angedeutet, dass die Mangan 3d-Emission, die zu dem Übergang ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ gehört, eine Halbwertsbreite von etwa 136 meV hat. Ein weiterer Blick auf das Spektrum in Abbildung 5.8 zeigt jedoch schnell, dass dies durch die relativ große Verschiebung von 307 meV zwischen Absorption und Emission hervorgerufen wird. Diese Verschiebung ist im Zusammenhang mit intra Orbitalübergängen als Franck-Condon-Verschiebung bekannt. Bei dem Franck-Condon-Prinzip wird im Wesentlichen mit Hilfe vibronischer Übergänge ein Zusammenhang zwischen Emission und Absorption hergestellt. Diese aus der Molekülphysik stammende Theorie wird in Kapitel 5.4.2 genauer erläutert.

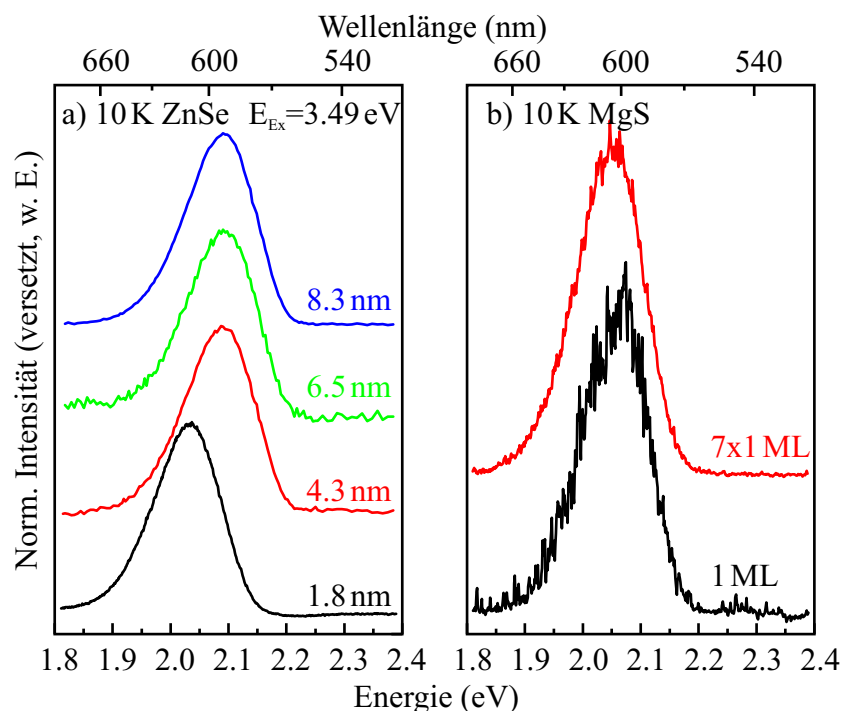


Abbildung 5.9.: Alle MBE Proben zeigen bei 10 K eine charakteristische gelbe Emissionsbande um 2.1 eV. a) Im Vergleich mit den übrigen in ZnSe eingebetteten Proben liegt die Emission der 1.8 nm Schicht bei einer niedrigeren Energie, was für ein geändertes Kristallfeld durch eine leichte Rauigkeit an der MnS/ZnSe-Grenzfläche spricht. b) Ähnliches gilt für die Manganbanden der in MgS eingebetteten Schichten.

Die Abbildungen 5.9 und 5.10 zeigen abschließend noch einmal die Manganbanden der einzelnen MBE gewachsenen MnS-Schichten sowie der MnS-Nanopartikel. In Abbildung 5.9 a) ist zu erkennen, dass die normierten Emissionsbanden für die dickeren in ZnSe eingebetteten MBE Schichten alle in etwa bei der gleichen Energielage zentriert sind,

während die Linie der 1.8 nm dicken MnS-Schicht bei einer etwas niedrigeren Energie angesiedelt ist. Im Zusammenhang mit den oben beschriebenen Konzepten des Kristallfeldes bedeutet dies, dass in der Probe ein etwas erhöhtes Ligandenfeld vorliegen muss. Eine Änderung des Kristallfeldes kann jedoch nur durch verschiedene Manganumgebungen realisiert werden. Da die Probe im Vergleich zu den übrigen Schichten relativ dünn ist, kann durch eine vorherrschende Rauigkeit an der ZnSe/MnS Grenzfläche eine selenreiche tetraedrische Umgebung des Mangans auftreten [73], die im Endeffekt für die leichte Verschiebung des Spektrums sorgt. Diese Tatsache wird auch durch die TEM-Aufnahme der 1.8 nm dicken MnS Probe in Abbildung 5.4 bestätigt, da dort eine geringe Fluktuation an der ZnSe/MnS-Grenzfläche zu erkennen ist. Die Spektren der in MgS eingebetteten Schichten in Abbildung 5.9 b) zeigen einen ähnlichen Trend. Dort herrscht aufgrund der leicht reduzierten tensilen Verspannung durch das MgS ein etwas höheres Kristallfeld, was im Vergleich zu den in ZnSe eingebetteten Proben zu einer kleineren ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ Übergangsenergie führt.

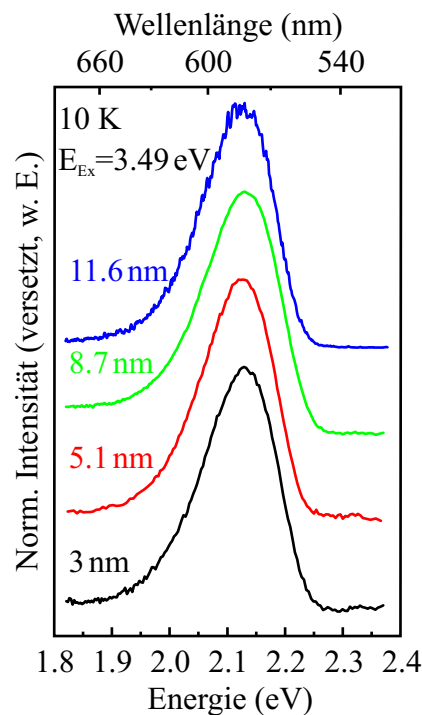


Abbildung 5.10.: Die Spektren der MnS-Nanopartikel zeigen analog zu den MBE Proben eine charakteristische gelbe Lumineszenzbande. Diese liegt im Vergleich zu den Schichtsystemen bei einer höheren Energie, da aufgrund des unverspannten Charakters der Partikel das Ligandenfeld verändert ist.

Auch die normierten Spektren der MnS-Nanopartikel in Abbildung 5.10 zeigen eine ausgeprägte gelbe MnS Emissionsbande, die im Gegensatz zu den MBE Schichtsystemen für alle Porendurchmesser bei identischen Energielagen zentriert ist. Mit Hilfe der Anregungsspektroskopie konnte Bereits 2009 von T. Kurz et al. [58] gezeigt werden, dass diesen Linien analog zu den Spektren der MBE Schichten interne d-d-Übergänge von Manganionen in einer tetraedrischen Umgebung zugrunde liegen. Auch hier ist die im Vergleich zu den MBE Schichten leicht höhere Energielage der einzelnen Man-

ganspektren durch ein geändertes Kristallfeld zu erklären, da aufgrund der fehlenden Verspannung die tetraedrische Nachbarumgebung etwas geändert wird. Neben der charakteristischen gelben Manganlumineszenz, die durch das Ligandenfeld einer tetraedrischen Manganumgebung begünstigt wird, kann eine weitere Bande im roten Bereich (um 1.4-1.5 eV) auftauchen [74], welche durch Manganionen auf Zwischengitterplätzen bzw. durch die oktaedrische Nachbarsymmetrie der kristallinen NaCl-Phase des MnS hervorgerufen wird. Da ein solches durch eine geänderte Kristallumgebung hervorgerufenen Spektrum bei den vorliegenden Proben jedoch nicht beobachtet wird, kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die vorliegenden Probenstrukturen von guter optischer Qualität sind und vor allem nur die kristalline Zinkblende-Phase des MnS innehaben.

5.3. Nichtstrahlender Energietransfer

Schon das Anregungsspektrum in Abbildung 5.8 zeigt deutlich, dass bei ausreichend großer Anregungsenergie die Manganlumineszenz, zumindest die der MBE gewachsenen Schichten, auch aus den benachbarten ZnSe-Lagen, wie in Abbildung 5.11 dargestellt, energetisch „gespeist“ wird.

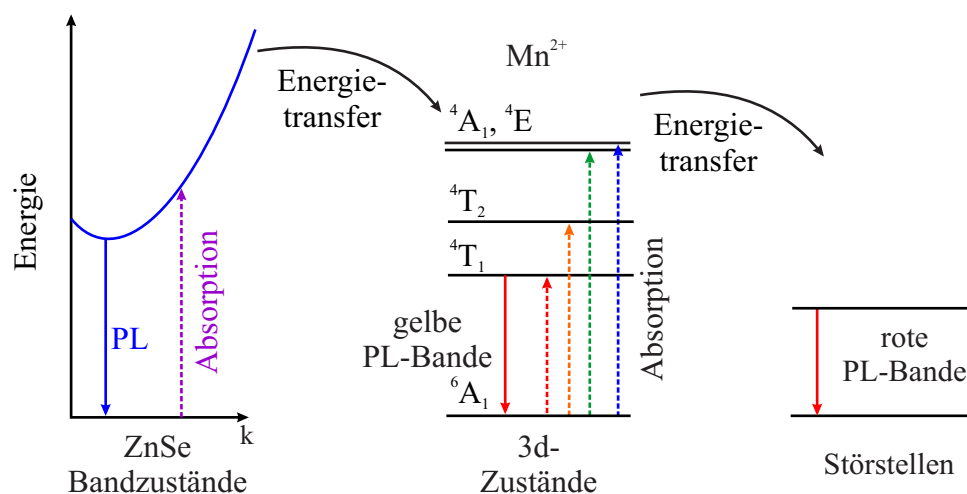


Abbildung 5.11.: Neben dem Transfer von Energie aus dem ZnSe in das Mangan 3d-System ist es durchaus denkbar, dass ähnliche Prozesse von dort für eine Energieübertragung zu Störstellen bzw. Fehlstellen sorgen.

Generell wird bei diesem Transfer also Energie von einem Donator, der in den Grundzustand übergeht, auf einen Akzeptor übertragen, der wiederum angeregt wird. Ein solcher Prozess findet beispielsweise bei einem ausreichend großen spektralen Überlapp von Donatoremission und Akzeptorabsorption statt, da dort die Energie einfach durch Reabsorption der emittierten Photonen übertragen werden kann. Für das vorliegende System sind jedoch nichtstrahlende Vorgänge von größerer Bedeutung, da diese auch bei einem geringen spektralen Überlapp wirken. Zu solchen Prozessen gehören im Wesentlichen Dipol-Dipol- und Tunnelmechanismen sowie Elektronenaustauschprozesse aber auch thermische sowie statistische Abläufe (z. B. Stöße etc.) sind denkbar, wobei

Letztere bei niedrigen Temperaturen und den lokalisierten Mn 3d-Zuständen ausgeschlossen werden können. Neben den Mechanismen die das Mangan 3d-Niveausystem speisen, kann natürlich auch, wie in Abbildung 5.11 angedeutet, ein Transfer aus dem Mn-System zu entsprechenden Störstellen stattfinden. Zur Untersuchung genau dieser Transferprozesse aus den 3d⁵-Zuständen des Mangans zu sogenannten nichtstrahlenden Zentren kann auf Ergebnisse der zeitaufgelösten Photolumineszenzspektroskopie an den verschiedenen MnS-Systemen zurückgegriffen werden. Bevor dafür jedoch in Kapitel 5.3.2 und 5.3.3 konkret auf die Auswertung der Messdaten eingegangen wird, beschäftigt sich Abschnitt 5.3.1 zunächst mit der Entwicklung einiger theoretischer Modelle zur Parametrisierung der verschiedenen Dynamiken, den Energietransfer betreffend.

5.3.1. Das Förster-Modell und seine Erweiterungen

Neben der in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen indirekten Adressierung der 3d⁵-Zustände der MBE MnS-Schichten mittels eines Energietransfers aus dem ZnSe, kann auch eine direkte Anregung des Mangansubsystems vorgenommen werden. In der zeitaufgelösten Spektroskopie steht dafür die 532 nm (2.33 eV) Linie des Nd:YAG-Lasers zur Verfügung (s. Kapitel 4.1.1).

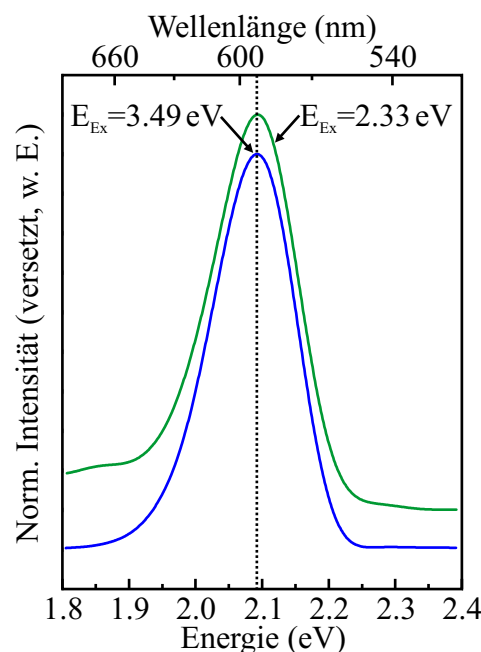


Abbildung 5.12.: Die spektrale Lage und Form der Manganemission des 8.3 nm dicken MnS-Films, aufgenommen bei 10 K, zeigt keine direkte Abhängigkeit von der Anregungsenergie.

Abbildung 5.12 zeigt einen Vergleich der Manganlumineszenz des 8.3 nm dicken MnS-Films (HWA1500), aufgenommen bei 10 K. Dabei ist zu erkennen, dass die Mn-Bande unabhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge ihre Form und Lage behält. Damit besteht also mit Hilfe der Wahl einer geeigneten Anregungswellenlänge die Möglichkeit den Energietransfer auf die Speisung von Störstellen bzw. Gitterfehlplätzen aus

dem $3d^5$ -System zu minimieren. Die Frage, ob der Transfer aus dem ZnSe einen Einfluss auf die Lebensdauer bzw. das temporale Verhalten der Manganbande hat, soll dabei natürlich nicht unbeantwortet bleiben.

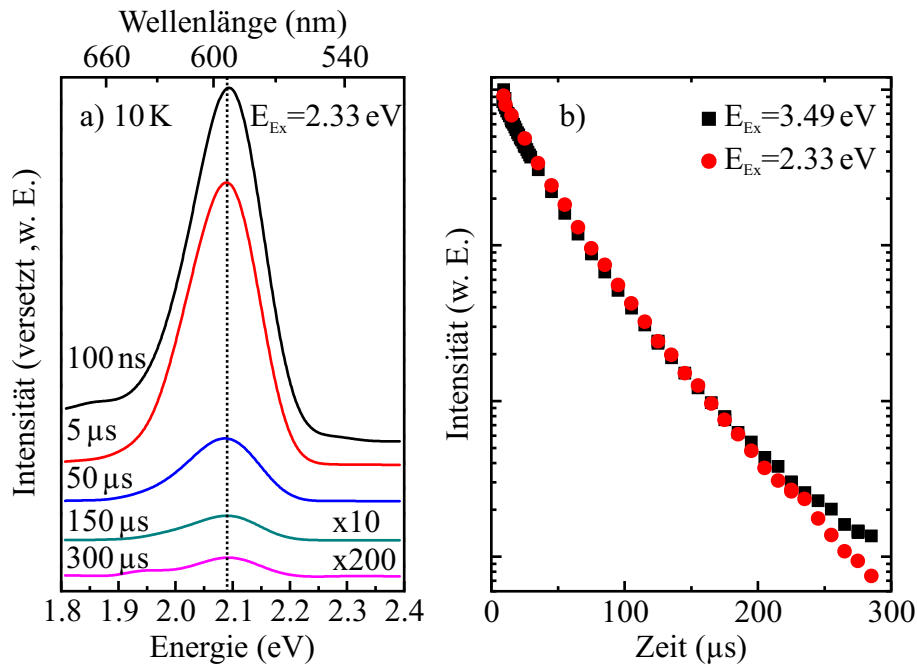


Abbildung 5.13.: Zeitaufgelöste Messungen an einer 8.3 nm dicken MnS-Schicht zeigen, dass die a) Spektren aufgrund ihres Ursprungs aus lokalisierten Zuständen keinerlei Dispersion mit der Zeit aufweisen. Auch bei der Betrachtung der b) logarithmisch dargestellten normierten Transienten für verschiedene Anregungsenergien kann kein Einfluss dieser festgestellt werden. Zudem zeigt die Emission der $3d^5$ -Zustände ein nicht-exponentielles Abklingverhalten, das im Rahmen des Förster-Modells verstanden werden kann.

Aus diesem Grund zeigt Abbildung 5.13 die Daten einer ersten zeitaufgelösten Messung an einer MnS-Schicht (8.3 nm Dicke) für verschiedene Anregungsenergien. Da es sich bei den Mangan $3d^5$ -Zuständen um ein lokales Spinsubsystem handelt, offenbaren die Spektren der gelben Lumineszenzbande, die für verschiedene Zeiten nach der Anregung mit dem Nd:YAG-Laser dargestellt sind (Abb. 5.13 a)), keinerlei Dispersion, wie sie für eine Band-zu-Band Emission aufgrund des Moss-Burstein-Effekts (s. z. B. [75]) erwartet wird (Fülleffekte etc.). Durch Integration der Intensität in einem kleinen Intervall um das jeweilige PL-Maximum erhält man die in Abbildung 5.13 b) gezeigten Abklingkurven. Bei dieser logarithmischen Darstellung der normierten Kurven für eine Anregungsenergie von 2.33 eV und 3.49 eV ist zu erkennen, dass auch hier offenbar kein Einfluss der Anregungsenergie vorliegt. Dieser Sachverhalt konnte bereits 2007 von L. Chen et al. [76] für weitere MBE gewachsene Schichten aus der vorliegenden Probencharge gezeigt werden. Die zunächst ungewöhnlich lang erscheinende Lebensdauer der ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ Emission, bis weit in den μs -Bereich, ist ein Resultat des zugrundeliegenden Spin- und Paritätsverbotes der internen d-d-Übergänge. Durch die Überlagerung von Orbitalen und Paritäten des Wirtskristalls wird dieses zwar gelockert, jedoch sor-

gen die dadurch auftretenden kleinen Übergangsintegrale im Vergleich zu spinerlaubten Übergängen für wesentlich längere Lebensdauern der internen $3d^5$ -Zustände. Um den nicht-exponentiellen Charakter der Abklingkurven in Abbildung 5.13 zu verstehen, bedarf es einer Parametrisierung der Abklingkurven, die im Folgenden kurz skizziert wird. Ausgehend von einem schwach gekoppelten Donator- (D) Akzeptor- (A) Paar, kann im Allgemeinen ein gesamt Hamilton-Operator des Systems in der Form

$$\hat{H} = \hat{H}_D + \hat{H}_A + \hat{H}_{WW} \quad (5.1)$$

formuliert werden. Dabei geben die Terme $\hat{H}_{A,D}$ die elektronischen Zustände des Donators bzw. des Akzeptors und \hat{H}_{WW} die entsprechende Wechselwirkung wieder. Übertragen auf das vorliegende MnS-System bedeutet dies, dass die Rolle des Donators vom Mangan $3d^5$ -System und die des Akzeptors von sogenannten Killerzentren übernommen wird. Zu den Killerzentren gehören im Wesentlichen strahlungslose Zentren, Mn^{2+} -Ionen auf Gitterfehlplätzen oder auch andere energetisch tiefer liegende Systeme. Da diese im Allgemeinen einen sehr kleinen spektralen Überlapp von Absorption und Emission aufweisen, kann der Prozess der Reabsorption in der folgenden Betrachtung vernachlässigt werden. Unter den übrigen Transfermechanismen bildet der Dipol-Dipol-Austausch eine interessante Basis zur Beschreibung der vorliegenden Abklingkurven. Der Dipolaustausch zwischen den Mangan $3d^5$ -Elektronen wurde zwar als Verantwortlicher für die magnetische Ordnung in Kapitel 3.2.4 kategorisch ausgeschlossen, jedoch darf man nicht vergessen, dass eine solche Wechselwirkung mit den Killerzentren nach wie vor möglich ist. Phänomenologisch wird dort aufgrund von Nullpunktsschwingungen oder zufälligen Fluktuationen in der Ladungsverteilung ein Dipolmoment μ_A generiert. Dieser Akzeptordipol kann dann in Wechselwirkung mit dem Dipol (μ_D) eines angeregten Donators treten, sodass durch einen Antenneneffekt der strahlungslose Energietransfer stattfinden kann. Der Dipol-Dipol-Austausch wurde beispielsweise von Th. Förster [77] herangezogen, um in dem nach ihm benannten Förster-Transfer die Energieübertragung in Molekülen zu formalisieren. Ausgehend von dem bekannten Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{WW} = \frac{\vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A}{R^3} - \frac{3 \cdot (\vec{\mu}_D \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_A \cdot \vec{R})}{R^5}, \quad (5.2)$$

zweier wechselwirkender Dipole A und D mit den Momenten $\mu_{A,D}$ sowie deren Abstand R , konnte Th. Förster mit Hilfe des Übergangsmatrixelements zwischen Ausgangs- und Endzustand dieses Donator-Akzeptor-Paares sowie „Fermis goldener Regel“ eine Transfertrate

$$k_{\text{Trans}} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (5.3)$$

des Systems berechnen. Dabei ist τ_D die intrinsische Lebensdauer des angeregten Donatorzustandes und R_0 der sogenannte Förster-Radius. Letztere charakteristische Größe gibt einen Radius um den Donator an, bei dem die Wahrscheinlichkeit für den strahlungslosen Energietransfer zu einem Akzeptor genau gleich der strahlenden Rekombination ist. Mit anderen Worten bedeutet dies, dass in einer Kugel mit dem Radius R_0 der Dipol-Dipol-Transfer der wahrscheinlichste Vorgang ist. Mit der Kenntnis der Übergangsrate in Gleichung (5.3) besteht die Möglichkeit das Zeitverhalten, d.h. die Abnahme der Besetzung $I(t)$ eines angeregten Donatorzustandes in Gegenwart eines Ensembles

aus N Akzeptoren, mit Hilfe der einfachen Ratengleichung

$$-\frac{dI(t)}{dt} = \frac{I(t)}{\tau_D} + \underbrace{\frac{I(t)}{\tau_D} \sum_{k=1}^N \left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6}_{\text{Förster-Transfer}} \quad (5.4)$$

zu beschreiben [78, 79]. Bei dieser Differentialgleichung taucht der Förster-Transfer als Summe über die einzelnen Übergangsraten der N Akzeptoren mit den entsprechenden Abständen R_k zu dem Donator neben der Abnahme von I durch die intrinsische Lebensdauer τ_D als weiterer Verlustkanal auf. Die Lösung der Gleichung (5.4) liefert damit den Ausdruck

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \cdot \prod_{k=1}^N \exp\left(-\left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6 \cdot \frac{t}{\tau_D}\right). \quad (5.5)$$

Da aber experimentelle Verfahren meist über ein ganzes Ensemble von Donatoren mit einer räumlichen Verteilung $\omega(R)dR$ der Abstände zwischen diesen und den umgebenden Akzeptoren mitteln, wird unter der Annahme, dass die Akzeptoren in einer Kugel mit dem Volumen $V = 4\pi/3 R_g^3$ homogen verteilt sind, Gleichung (5.5) in

$$\left\langle \frac{I(t)}{I_0} \right\rangle = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \cdot \left[\int_0^{R_g} \exp\left(-\left(\frac{R_0}{R_k}\right)^6 \frac{t}{\tau_D}\right) \omega(R_k) dR_k \right]^N \quad (5.6)$$

umformuliert, wobei bei dieser Mittelung jegliche elektronische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Donatoren bzw. Akzeptoren vernachlässigt wird. Zur Lösung des Ausdrucks in Gleichung (5.6) kann dann der Exponent als Potenzreihe entwickelt werden. Da der Grenzradius R_g in makroskopischen Systemen groß gegenüber dem Förster-Radius R_0 ist und damit

$$\left(\frac{R_0}{R_g}\right)^6 \frac{t}{\tau_D} \ll 1$$

folgt, kann diese Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Durch Ausführen des Limes $N \rightarrow \infty$ ergibt sich bei gleichbleibender Akzeptorenkonzentration c_A im Endeffekt für das Zeitverhalten eines Ensembles aus Donatoren und Akzeptoren das bekannte Förster-Modell [78, 79]

$$\left\langle \frac{I(t)}{I_0} \right\rangle = \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \cdot \exp\left(-\frac{4\pi^{3/2} R_0^3}{3} c_A \sqrt{\frac{t}{\tau_D}}\right). \quad (5.7)$$

Jedoch zeigt sich, dass Gleichung (5.7) nur für sehr kleine Donatorenkonzentrationen eingesetzt werden kann, da das Förster-Modell einzig und allein den Transfer zu den Störstellen berücksichtigt. In Systemen mit einer sehr großen Zahl an Donatoren, wie bei MnS, kann es jedoch vorkommen, dass aufgrund der geringen Abstände dieser eine „Energiewanderung“ zwischen den Donatoren stattfindet, sodass ein effektiverer Transfer der Anregungsenergie zu den entsprechenden Akzeptoren für ein schnelleres Abklingen der Donatorenbesetzung sorgt. Das Phänomen des sogenannten Konzentrationsquenchings wurde beispielsweise von P. De Visschere [80] untersucht und beschrieben, indem er im Wesentlichen als empirische Erweiterung des Förster-Modells im zweiten

Exponenten der Gleichung (5.7) die natürliche Lebensdauer τ_D der Donatoren durch eine Migrationszeit τ_{Migr} ersetzt. Auch die Reduktion der Dimension eines solchen Systems hat Einfluss auf das Abklingverhalten und wurde bereits im Falle von (Zn,Mn)S durch Anpassung der räumlichen Verteilung $\omega(R)dR$ von L. Chen et al. [81–83] in das Förster-Modell „implementiert“. Für die in Kapitel 5.3.2 und 5.3.3 gezeigten Fitkurven der Messdaten wird jedoch auf ein von M. Yokota und O. Goede [84, 85] vorgestelltes Diffusionsmodell mit einer entsprechenden Konstanten D zurückgegriffen. Bei diesem Modell führt die Lösung einer Diffusionsgleichung, die Ähnlichkeit zu der des Förster-Transfers (Gln. (5.4)) hat, in der sogenannten Padé-Näherung zu dem Ausdruck

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \sqrt{\pi} \frac{c_A}{c_0} \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{1/2} F(D/D_0)^{3/4} \right] \quad (5.8)$$

mit

$$F(D/D_0) = \frac{1 + 10.87 \frac{D}{D_0} \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{2/3} + 15.5 \left(\frac{D}{D_0} \right)^2 \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{4/3}}{1 + 8.743 \frac{D}{D_0} \left(\frac{t}{\tau_D} \right)^{2/3}}, \quad (5.9)$$

sowie $D_0 = R_0^2 \cdot \tau_D^{-1}$ und $c_0 = (4\pi/3R_0^3)^{-1}$. In Gleichung (5.8) tauchen also erneut alle aus dem Förster-Mechanismus bekannten Größen auf. Man sieht schnell, dass bei einer Verringerung der Donatorkonzentration respektive der Diffusionskonstante gegen Null Gleichung (5.9) den Wert 1 annimmt, sodass das Förster-Modell (Gln. (5.7)) als Grenzwert aus dem Diffusionsmodell hervorgeht.

Mit den oben skizzierten Konzepten können die Abklingkurven der MnS-Proben im Wesentlichen mit 4 Werten parametrisiert werden. Dazu gehört die intrinsische Lebensdauer der Mangan $3d^5$ -Zustände τ_{Mn} , die den Platz der Donatorlebensdauer einnimmt, die Diffusionskonstante D , der Förster-Radius R_0 und die Konzentration der Akzeptoren c_A oder stellvertretend der Killerzentren c_{Killer} , wobei unter diesen Parametern der Förster-Radius sowie die intrinsische Lebensdauer des Mangansubsystems bereits von L. Chen et al. [81, 82] durch Untersuchungen an (Zn,Mn)S-Proben auf $R_0 = 4.85$ nm und $\tau_{\text{Mn}} = 2.5$ ms festgelegt wurden.

5.3.2. MnS-Nanopartikel

Mit Gleichung (5.8) und der Kenntnis des Förster-Radius sowie der Manganlebensdauer, bleiben nun zur Anpassung der Abklingkurven der Nanopartikel im Wesentlichen noch die Killerzentrenkonzentration c_{Killer} und die Diffusionskonstante D bzw. D/D_0 als Fitparameter über. Die verschiedenen Transienten der SiO₂-Proben in Abbildung 5.14 (veröffentlicht in [86]) wurden dabei auf analoge Weise zu den in der Darstellung 5.13 gezeigten Abklingkurven aus den Messdaten der Mangan $3d$ -Lumineszenz bei 10 K und einer Anregungswellenlänge von 532 nm (2.33 eV) extrahiert. In der logarithmischen Darstellung der Messdaten ist auf den ersten Blick zu erkennen, dass neben der langen Lebensdauer der $3d$ -Emission bis zu 600 μs ein ausgeprägter nicht-exponentieller Trend aller normierten Kurven auftritt. Nach einem schnellen Abfall der Intensität folgt ein

langgezogener Verlauf der Abklingkurven. Letzterer ist durch die intrinsische Lebensdauer des Mangan $3d^5$ -Systems bestimmt und verläuft daher für alle Partikel nach einer bestimmte Zeit parallel. Das sogenannte Intensitätslöschen („quenching“) zu kurzen Zeiten, wird im Wesentlichen durch die Energiewanderung bzw. -diffusion im Mangansubsystem, d.h. durch D , hervorgerufen. Ein weiterer Blick verrät zudem noch, dass offensichtlich diese Diffusion vom Porendurchmesser beeinflusst wird, da mit einer Vergrößerung der Poren auch ein Anstieg der Lebensdauer der Mangan $3d$ -Lumineszenz einhergeht.

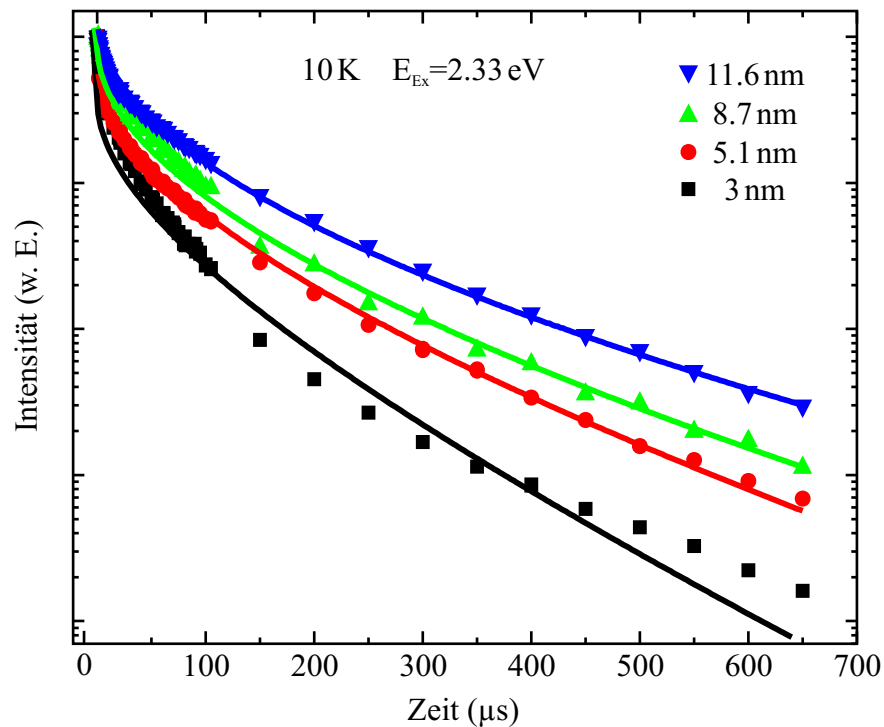


Abbildung 5.14.: Alle Abklingkurven der Nanopartikel mit verschiedenen Porendurchmessern zeigen einen nicht-exponentiellen Trend. Der dabei auftretende langsame Abfall der Intensität kann dem natürlichen Zerfall der Besetzung im Mangan $3d$ -System mit τ_{Mn} zugeordnet werden. Das zu kurzen Zeiten beobachtbare Abklingen ist von der Energiediffusion über die Manganionen bestimmt. Weiter zeigt sich eine signifikante Zunahme der Diffusion mit abnehmendem Porendurchmesser, was sich in einem schnelleren Abklingen der Mangan $3d$ -Lumineszenz widerspiegelt.

Um diesen Trend zu verstehen bedarf es einer Anpassung von Gleichung (5.8) an die Messdaten in Abbildung 5.14. Konkret bedeutet dies, wie schon erwähnt, die Bestimmung von c_{Killer} sowie D für die verschiedenen Porendurchmesser der Nanopartikel. Dabei kann zunächst davon ausgegangen werden, dass aufgrund der identischen Herstellung der Silikatproben die Konzentration der strahlungslosen Zentren für alle diese identisch ist, sodass im Endeffekt als echter freier Fitparameter nur noch die Diffusionskonstante, d.h. D/D_0 , übrig bleibt. Die durchgezogenen Kurven in Abbildung 5.14 repräsentieren jeweils das beste Fitergebnis, welches für das konstante Verhältnis $c_{Killer}/c_0 =$

6.4 ± 1 bzw. für die Killerzentrenkonzentration von $c_{\text{Killer}} = (1.3 \pm 0.3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ erzielt werden kann. Die Konzentration der strahlungslosen Zentren in der Größenordnung einer normalen Dotierung ($\approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) erscheint jedoch zunächst etwas zu groß. Man darf dabei allerdings nicht vergessen, dass in diesen Wert jede mögliche Störung, wie Oberflächenzustände oder Gitterfehlstellen, eingeht. Tabelle 5.6 zeigt eine Zusammenfassung aller relevanten Parameter aus der Anpassung von Gleichung (5.8) an die Messdaten.

Tabelle 5.6.: Aus der Anpassung extrahierte Diffusionskonstanten der Nanopartikel für $\tau_{\text{Mn}} = 2.5 \text{ ms}$ und $R_0 = 4.85 \text{ nm}$

Silikatmatrix	Porendurchmesser (nm)	$c_{\text{Killer}} (10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$D (10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
MCM-41	3.0	1.3 bzw. 1.8	7.61 bzw. 4.86
SBA-15	5.1	1.3	2.93
SBA-15	8.7	1.3	1.56
SBA-15	11.6	1.3	0.20

Bei der Anpassungsprozedur zeigt sich, dass insbesondere für die 3 nm großen MnS Nanopartikel im Vergleich zu den Anderen eine leicht erhöhte Killerzentrenkonzentration ($c_{\text{Killer}}/c_0 = 8$) zu ähnlichen bzw. besseren Ergebnissen führt.

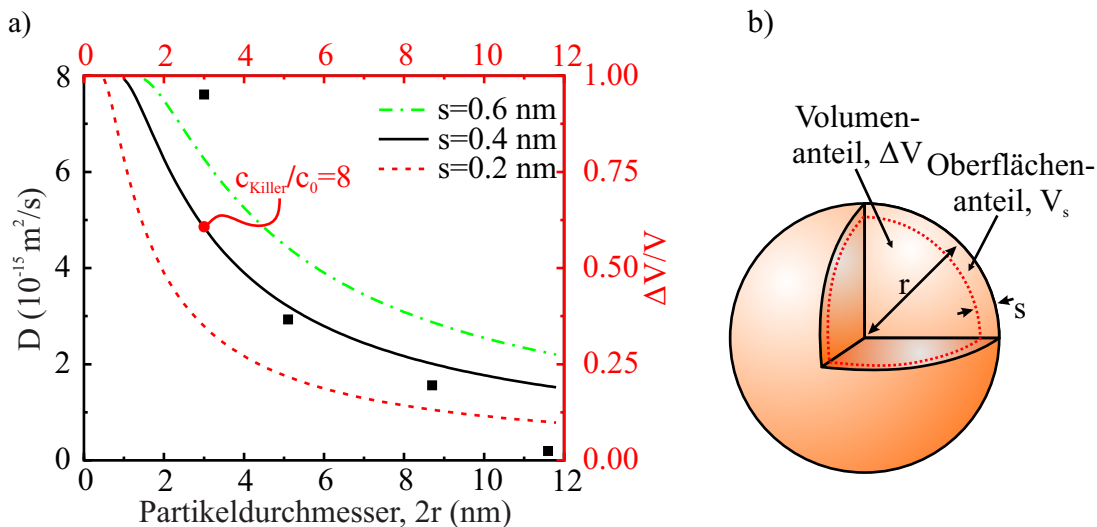


Abbildung 5.15.: a) Die Diffusionskonstanten der verschiedenen MnS-Nanopartikel zeigen eine Abnahme mit der Reduzierung des Porendurchmessers der mesoporösen Matrizen. b) Eine Abschätzung des Oberflächeneinflusses mit Hilfe der Annahme von kugelförmigen Partikeln mit dem Radius r sowie einem Oberflächenanteil s offenbart, dass für $s = 0.2, 0.4$ und 0.6 nm das zugehörige Verhältnis $\Delta V/V$ dem Trend von D folgt, sodass von einer bei kleinen Partikeldurchmessern effektiveren Diffusion zu strahlungslosen Zentren an der Oberfläche ausgegangen werden kann.

Da eine solche Streuung der Konzentrationen aufgrund der verwendeten unterschiedlichen Substanzen bei der Herstellung der mesoporösen Struktur durchaus denkbar ist,

wird diese, wie in Tabelle 5.6, im Folgenden mit berücksichtigt. Die Visualisierung der Diffusionskonstanten aus Tabelle 5.6 gegen den Porendurchmesser ($2r$) in Abbildung 5.15 a) gibt den Trend des Abklingverhaltens in Abbildung 5.14 wieder, da mit steigendem Durchmesser die Diffusion über das Mangan 3d-System offenbar unterdrückt wird. Damit stellt sich also die Frage nach dem Ursprung dieses Phänomens. Denkbar ist nun, dass eine Unterdrückung der langreichweitigen magnetischen Ordnung, wie sie in früheren Untersuchungen mit abnehmendem Porendurchmesser beobachtet wurde [58, 86], einen analogen Einfluss auf den Diffusionsmechanismus hat. Dabei darf man jedoch nicht vergessen, dass all diesen Abklingprozessen eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zugrunde liegt, sodass ein Oberflächeneffekt wahrscheinlicher ist. Konkret bedeutet dies, dass aufgrund der Reduktion des Partikeldurchmessers ein zunehmend effektiverer („schnellerer“) Transfer zu den Oberflächenzuständen, die als strahlungslose Zentren fungieren, stattfindet. Zur Abschätzung dieser Oberflächendominanz kann das Verhältnis

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{4\pi r^3/3 - 4\pi(r-s)^3/3}{4\pi r^3/3} = 1 - \frac{(r-s)^3}{r^3} \quad (5.10)$$

von Volumen und Oberfläche herangezogen werden, wobei dafür die vorliegenden Proben näherungsweise, wie in Abbildung 5.15 b) dargestellt, als kugelförmige Partikel mit einem Radius r angenommen werden [44]. Der Oberflächeneinfluss selbst wird dabei durch die Größe s parametrisiert, für die typischerweise Dicken gewählt werden, die einer bis zwei Monolagen des betreffenden Materials entsprechen. Im Fall des Mangansulfids wird dies durch $s = 0.2, 0.4$ und 0.6 nm abgedeckt. In Abbildung 5.15 a) sind die zugehörigen Verhältnisse $\Delta V/V$ zusätzlich zu den Diffusionskonstanten dargestellt. Die Tatsache, dass dabei die Diffusionskonstanten einem ähnlichen Trend folgen, spricht, wie angedeutet, für eine bei kleinen Partikeldurchmessern effektive Diffusion der Anregungsenergie zu den Oberflächenzuständen. Mit anderen Worten wird also durch die Reduktion der Porengröße für die Anregungsenergie die Wahrscheinlichkeit erhöht durch Diffusion über das Mangansystem ein strahlungsloses Zentrum am Partikelrand zu finden.

5.3.3. MnS MBE Schichten

Nach der erfolgreichen Anwendung des Diffusionsmodells aus Gleichung (5.8) auf die Messdaten der MnS-Nanopartikel steht nichts mehr im Wege, dieses Konzept auch auf die epitaktisch hergestellten Proben zu übertragen. So zeigt beispielsweise die logarithmische Darstellung der normierten Abklingkurven in Abbildung 5.16 (s. Seite 64), die analog zu denen in Abbildung 5.14 aus der Manganlumineszenz der in ZnSe eingebetteten MnS-Filme (s. Tab. 5.2) extrahiert wurden ($E_{\text{Ex}} = 2.33$ eV, 10 K), einen eindeutigen nicht-exponentiellen Trend bis weit in den μs -Bereich (bis $300 \mu\text{s}$). Ein solcher Verlauf spricht wiederum für eine zusätzliche Diffusion der Anregungsenergie über das Mangansystem zu den strahlungslosen Zentren. Ein Vergleich der vorliegenden Abklingkurven mit denen der verschiedenen Nanopartikel (s. Abb. 5.14) offenbart nun aber, dass die Intensität der Manganlumineszenz in Abbildung 5.16 mit steigender MnS-Schichtdicke offenbar schneller abnimmt, sich also gegenteilig zu den in Kapitel 5.3.2 erarbeiteten Konzepten verhält. Zudem tritt bei dieser zunächst kontraintuitiven Zunahme der Dif-

fusion bei dicken Schichten eine Art „Sättigung“ auf, da insbesondere bei den 6.5 nm und 8.3 nm dicken MnS-Proben (HWA1478 und HWA1500) ein nahezu identischer Verlauf der zugehörigen Transienten beobachtet werden kann. Zur Klärung dieser speziellen Dickenabhängigkeit des Abklingverhaltens der Manganlumineszenz in Abbildung 5.16 wird erneut das Diffusionsmodell (Gln. (5.8)) herangezogen, um die entsprechenden Transienten zu parametrisieren.

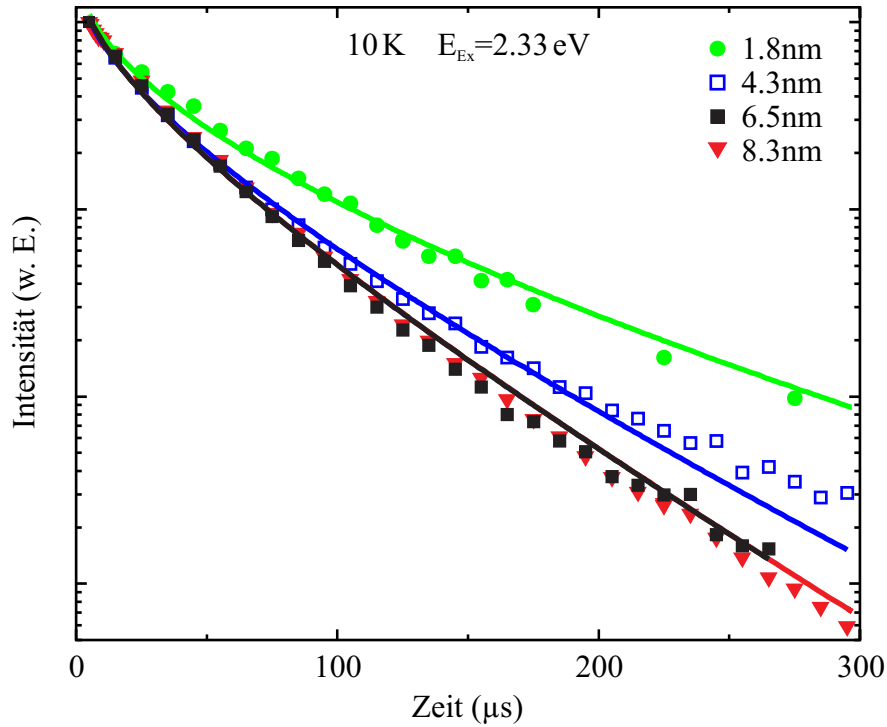


Abbildung 5.16.: Die Manganabklingkurven der in ZnSe eingebetteten MBE Schichten zeigen einen nicht-exponentiellen Trend, der für eine Energiediffusion zu den entsprechenden Killerzentren spricht. Die offensichtlich steigende Lebensdauer der Manganlumineszenz der dünnen MnS-Schichten zeugt von einer Unterdrückung bzw. Blockade des Energiediffusionsmechanismus in den epitaktisch hergestellten Schichten.

Auch bei der Anpassungsprozedur von Gleichung (5.8) an die Daten in Abbildung 5.16 kann wieder auf die bekannten Werte für den Förster-Radius ($R_0 = 4.85 \text{ nm}$) und die Manganlebensdauer ($\tau_{\text{Mn}} = 2.5 \text{ ms}$) zurückgegriffen werden.

Tabelle 5.7.: Aus der Anpassung extrahierte Diffusionskonstanten der in ZnSe eingebetteten MnS-Schichten für $\tau_{\text{Mn}} = 2.5 \text{ ms}$ und $R_0 = 4.85 \text{ nm}$

Probe	Schichtdicke (nm)	$c_{\text{Killer}} (10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$D (10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$
HWA1616	1.8	1.6	0.46
HWA1476	4.3	1.6	1.64
HWA1478	6.5	1.6	2.22
HWA1500	8.3	1.6	2.22

Analog zu der Anpassung in Abschnitt 5.3.2 ergeben sich bei einem konstant gehaltenen

tenem Verhältnis von $c_{\text{Killer}}/c_0 = 7.5 \pm 1$, das einer Killerzentrenkonzentration von $c_{\text{Killer}} = (1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ entspricht, die in Tabelle 5.7 aufgelisteten Parameter. Die grafische Darstellung von D in Abbildung 5.17 spiegelt nun das oben beschriebene Abklingverhalten der Manganemission wider. Konkret bedeutet dies, dass die Diffusion der Anregungsenergie über das Mangansystem mit zunehmender Probendicke an Effektivität gewinnt, bis sie für eine bestimmte Schichtdicke von etwa 6 bis 9 nm in einen konstanten Wert übergeht.

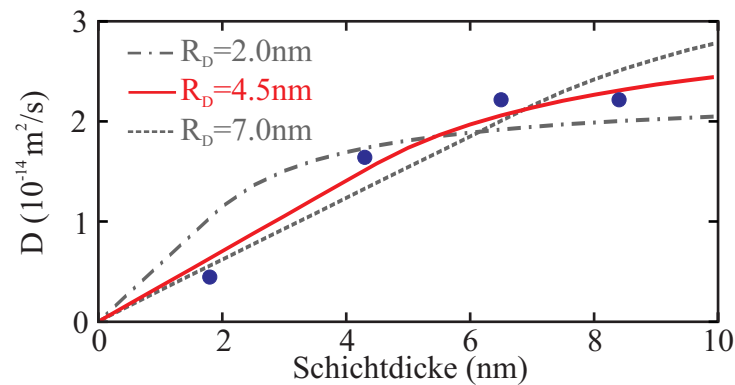


Abbildung 5.17.: Die Diffusionskonstanten der verschiedenen in ZnSe eingebetteten MnS-Filme zeigen mit steigender Schichtdicke eine Zunahme bis zu einem konstanten Wert. Dieser Trend kann mit Hilfe einer einfachen geometrischen Betrachtung modelliert werden, bei der im Wesentlichen die Wahrscheinlichkeit für die Energiediffusion zu einem Nachbarion proportional zu einer Kugeloberfläche $4\pi R_D^2$ mit dem Diffusionsradius R_D ist. Durch die Annahme einer homogenen Manganverteilung in den Proben sowie der Berücksichtigung einer reduzierten Sphärenoberfläche an der ZnSe/MnS-Grenzschichten kann damit ein Diffusionsradius $R_D = 4.5 \text{ nm}$ bestimmt werden (—). Eine Modellierung mit anderen Radien ($R_D = 2.0 \text{ nm}$ ---- und $R_D = 7.0 \text{ nm}$ - - -) führt zu Unter- bzw. Überschätzung der benötigten Sättigung der Diffusionskonstanten.

Ein Vergleich dieser kritischen Dicke mit dem aus der Killerzentrenkonzentration abgeschätzten mittleren Abstand der strahlungslosen Zentren $\bar{r} = 4 \text{ nm}$ liefert einen ersten Hinweis, dass offensichtlich die Unterdrückung der Diffusion mit dem Unterschreiten einer charakteristischen Schichtdicke zusammenhängt. Offensichtlich spielt aufgrund fehlender Störstellen oder Versetzungen an der Grenzfläche zwischen Mangansulfid und Zinkselenid der immer noch vorhandene Einfluss einer solchen Oberfläche bei den epitaktisch hergestellten Proben eine untergeordnete Rolle. Mit anderen Worten liegen also die strahlungslosen Zentren vorzugsweise nicht an der MnS/ZnSe Grenzschicht. Daher wird im folgenden Modell zur Verifizierung bzw. Beschreibung der Daten aus Tabelle 5.7 der Einfluss dieser Oberflächenzentren vernachlässigt. Setzt man zudem noch eine isotrope Wahrscheinlichkeit für einen Transfer der Anregungsenergie zu benachbarten Manganionen voraus, kondensiert das obige Problem zu einer einfachen geometrischen Betrachtung, bei der die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Diffusionsprozess proportional zu einer Kugeloberfläche $A = 4\pi R_D^2$ ist (s. Abb. 5.18 a)). Dabei ist die bestimmende Größe also im Wesentlichen der sogenannte Diffusionsradius R_D . Für ein Manganion

im Zentrum eines MnS-Films hat dies zur Folge, dass für eine Schichtdicke kleiner als $2R_D$ die Kugeloberfläche und damit, wie in Abbildung 5.17 beobachtet, die Diffusion reduziert wird. Zur genaueren Beschreibung dieser exemplarischen Erklärung müssen jedoch auch näher an der ZnSe/MnS-Grenzfläche liegende Manganionen betrachte werden, deren Diffusionswahrscheinlichkeiten im Wesentlichen über den Ausdruck

$$A = 2\pi \cdot R_D \cdot H \quad (5.11)$$

bestimmt sind. Dabei repräsentiert H die Höhe der einzelnen durch die Grenzfläche abgeschnittenen Kugeln (s. Abb. 5.18 a)).

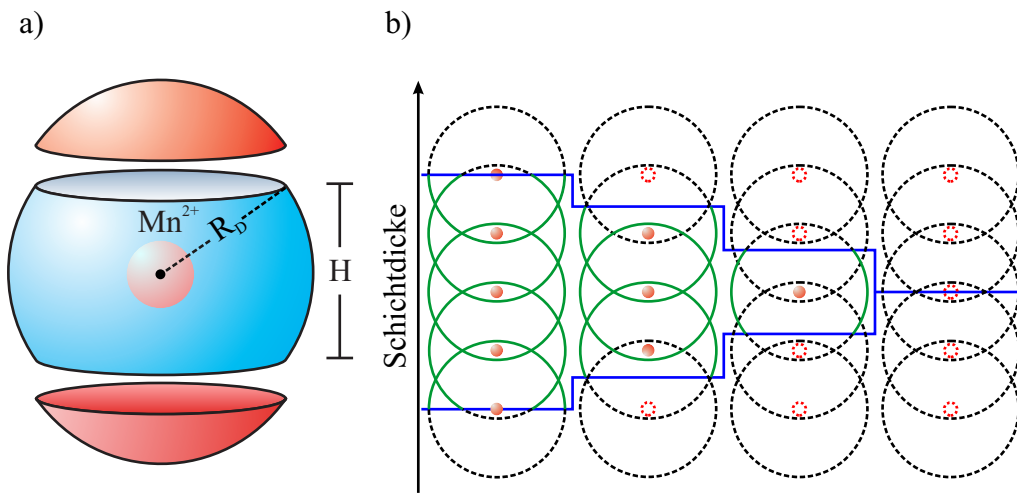


Abbildung 5.18.: Um die Diffusionskonstanten der MBE-Schichten modellieren zu können, wird neben der Annahme von fehlenden Störstellen an der ZnSe/MnS Grenzfläche eine isotrope Diffusion zu benachbarten Manganionen vorausgesetzt. a) Damit ist die Wahrscheinlichkeit eines Energietransfers zu den benachbarten Ionen proportional zu der Fläche einer Kugel mit dem Radius R_D . b) Zur Modellierung von D bedarf es jedoch einer Mittelung über die möglichen Flächen eines Gitters aus Manganionen, wobei dabei auf die Reduktion der Wahrscheinlichkeit von Manganionen in der Nähe der ZnSe/MnS-Grenzfläche Rücksicht genommen wird. Die sukzessive Minimierung der Ausgangsschichtdicke liefert dann im Endeffekt die gewünschte Abhängigkeit der Diffusionskonstanten von der Schichtdicke.

Implementiert man nun, wie in Abbildung 5.18 b) illustriert, ein Gitter aus n Manganionen, die typische Kationenabstände von 0.25-0.28 nm aufweisen, kann die Diffusionskonstante D als direkt proportional zu dem Mittelwert der Flächen der einzelnen Mangankugelsegmente angesehen werden und es gilt der einfache Zusammenhang

$$D \propto \bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i. \quad (5.12)$$

Das Modell in Gleichung (5.12) erlaubt es daher, mit Hilfe nur einer Größe der Länge R_D den Trend der Diffusionskonstanten in Abbildung 5.17 zu parametrisieren. Dafür wird

im Wesentlichen der Mittelwert in Gleichung (5.12) für verschiedene dicke Mangangitter berechnet. Die sukzessive Reduzierung der Probendicke sorgt dabei natürlich, wie in Abbildung 5.18 b) dargestellt, auch für eine Abnahme der zur Diffusion beitragenden Manganionen. In Abbildung 5.17 sind zusätzlich zu den Diffusionskonstanten der MnS-Schichten verschiedene aus obiger Theorie gewonnene Kurven dargestellt. Dabei zeigt sich, dass für eine Diffusionslänge von $R_D = 4.5$ nm eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten erzielt wird, während die Kurven der Radien $R_D = 2$ nm und $R_D = 7$ nm die Sättigung von D unter- bzw. überschätzten. Zusammenfassend sorgt also aufgrund weniger Störstellen an der ZnSe/MnS-Grenzfläche das Unterschreiten einer charakteristischen Schichtdicke, die durch die Diffusionslänge 4.5 nm bestimmt wird, bei den ZnSe eingebetteten MnS-Schichtsystemen für eine Unterdrückung der Diffusion. Dabei ist der Verlauf von Gleichung (5.12) bei dünnen Schichten im Wesentlichen durch die Fläche eines Kugelsegments (Gln. (5.11)) bestimmt. Die Sättigung bei dicken MnS-Strukturen wird jedoch durch den zunehmenden Einfluss der Kugelflächen von im Zentrum der Schicht liegenden Manganionen hervorgerufen.

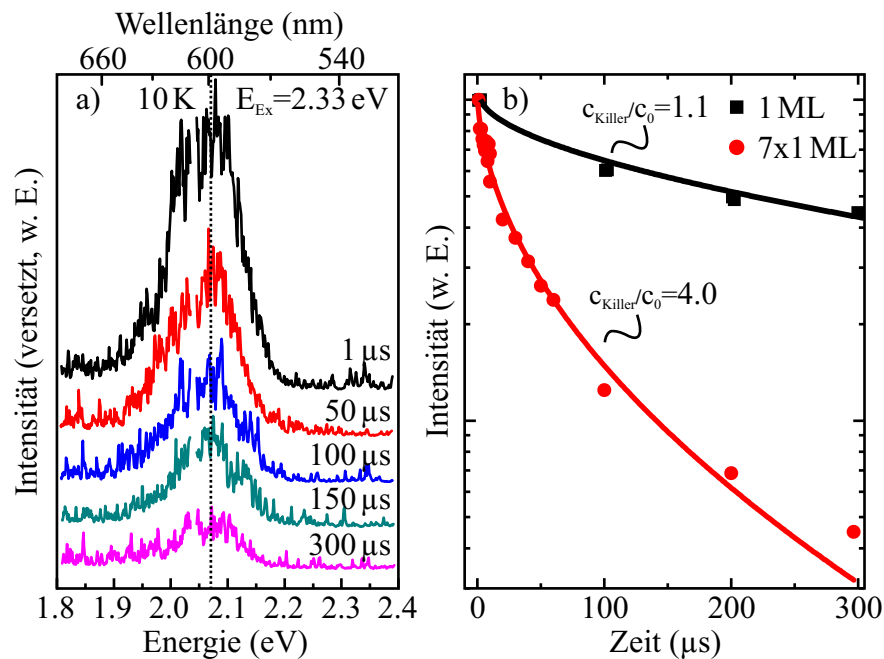


Abbildung 5.19.: a) Die Spektren der Manganemission einer 1 ML dünnen MnS-Probe zeigen keine Dispersion mit der Zeit. b) Ein Vergleich der Manganabklingkurven der in MgS eingebetteten Schichten offenbart ein langsames Abklingen der Emission des 1 ML dicken Filmes. Dies ist dadurch begründet, dass aufgrund der im Vergleich zum Förster-Radius ($R_0 = 4.85$ nm) dünnen ZnSe-Zwischenschichten (1 nm Dicke) in der Multifilmstruktur zusätzlich zu der Energiewanderung im Mangansubsystem ein Dipoltransfer in benachbarte MnS-Filme stattfindet.

Die zeitaufgelöste Spektroskopie an den in MgS eingebetteten Schichtsystemen gestaltet sich aufgrund der geringen Intensität der Manganlumineszenz, wie schon das schlechte Signal-zu-Rauschverhältnis der Spektren in Abbildung 5.9 (Kap. 5.2) erahnen lässt, etwas schwieriger. Die verwendete Messanordnung erlaubt jedoch auch bei diesen relativ dün-

nen Strukturen eine zuverlässige Messung der Abklingkurven über eine bzw. zwei Größenordnungen bis weit in den μs -Bereich. Abbildung 5.19 a) zeigt dafür exemplarisch die Spektren der Manganemission einer 1 ML (0.28 nm) dünnen MnS-Probe zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung (10 K; $E_{\text{Ex}} = 2.33 \text{ eV}$). Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen ist dabei ebenfalls keine Dispersion dieser zu erkennen. Ein Blick auf die Transienten in Abbildung 5.19 b) macht deutlich, dass auch bei den in MgS eingebetteten Proben ein ähnlicher Trend wie in Abbildung 5.16 vorliegt, da die Manganabklingkurve der effektiv dickeren Multifilmstruktur ($7 \times 1 \text{ ML}$; HWA1641) einen schnelleren Abfall aufweist. Die Anpassung des Diffusionsmodells aus Gleichung (5.8) an die Messdaten in Abbildung 5.19 b) bedarf jedoch unterschiedlicher Killerzentrenkonzentrationen von $c_{\text{Killer}}/c_0 = 4.0 \pm 1$ für die $7 \times 1 \text{ ML}$ sowie $c_{\text{Killer}}/c_0 = 1.1 \pm 1$ für die 1 ML dicke MnS-Schicht. Diese Diskrepanz wird eventuell von den in dem Multifilm verwendeten ZnSe Schichten zur Trennung der einzelnen MnS-Lagen hervorgerufen, da dort offenbar der gute Einfluss der schlechten Mischbarkeit von ZnSe und MgS [15] auf die Qualität der verschiedenen Grenzflächen teilweise wieder aufgehoben wird. Alle weiteren aus der Fitprozedur extrahierten Parameter sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst.

Tabelle 5.8.: Aus der Anpassung extrahierte Diffusionskonstanten der in MgS eingebetteten MnS-Schichten für $\tau_{\text{Mn}} = 2.5 \text{ ms}$ und $R_0 = 4.85 \text{ nm}$

Probe	Schichtdicke (nm)	c_{Killer} (10^{18} cm^{-3})	D ($10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
HWA1600	0.28	2.3	0.84
HWA1641	7×0.28	8.4	8.66

Dabei wird erneut die Deaktivierung des Diffusionskanals durch die um nahezu eine Größenordnung kleinere Konstante D der 1 ML dicken Schicht beschrieben. Ein Vergleich mit den Werten aus Tabelle 5.7 (in ZnSe eingebetteten Proben) macht zudem noch deutlich, dass die Daten der in MgS eingebetteten Schichten prinzipiell die Dickenreihe der ZnSe umschlossenen Proben vervollständigen, wobei der MnS-Multifilm (HWA1641) dabei eine gesonderte Rolle annimmt. Da bei diesem aufgrund der dünnen ZnSe-Zwischenschichten mit einer Dicke von 1 nm, die weit unter dem Förster-Radius $R_0 = 4.85 \text{ nm}$ liegt, ein Dipoltransfer zwischen den MnS-Lagen auftritt, der für einen zusätzlichen effektiven Transfer der Anregungsenergie zu den Killerzentren sorgt, findet man dort ein im Vergleich zu der 1 ML dicken MnS-Schicht schnelleres Abklingen der Manganemission. Eine zusätzliche Gegenüberstellung der Transienten des Multifilms ($d = 7 \times 0.28 \text{ nm} \approx 1.96 \text{ nm}$) mit der des dickenäquivalenten Films aus der Charge der in ZnSe eingebetteten Proben (1.8 nm dicke MnS-Schicht) zeigt, dass der Energiediffusionsmechanismus in der 1.8 nm dicken MnS-Schicht im Vergleich zu dem zusätzlichen Zwischenschichttransfer in der Multifilmstruktur wesentlich effektiver ist, da die Emission des Multifilms langsamer abklingt. Übertragen auf das einfache Förster-Modell, kann der oben geschilderte Sachverhalt näherungsweise in einer effektiv kleineren Mangankonzentration in der Multifilmstruktur verstanden werden. In dem verwendeten Diffusionsmodell jedoch ist dies aufgrund der vorausgesetzten geringen Abstände der Mangankationen nicht ohne weiteres möglich, sodass der in Tabelle 5.8 angegebene Wert für D eher eine effektive Größe darstellt.

Zu den in ZnSe eingebetteten Strukturen soll im Hinblick auf die folgenden Kapitel abschließend noch auf einen durchaus denkbaren Einfluss der magnetischen Ordnung auf

den Energietransfer eingegangen werden.

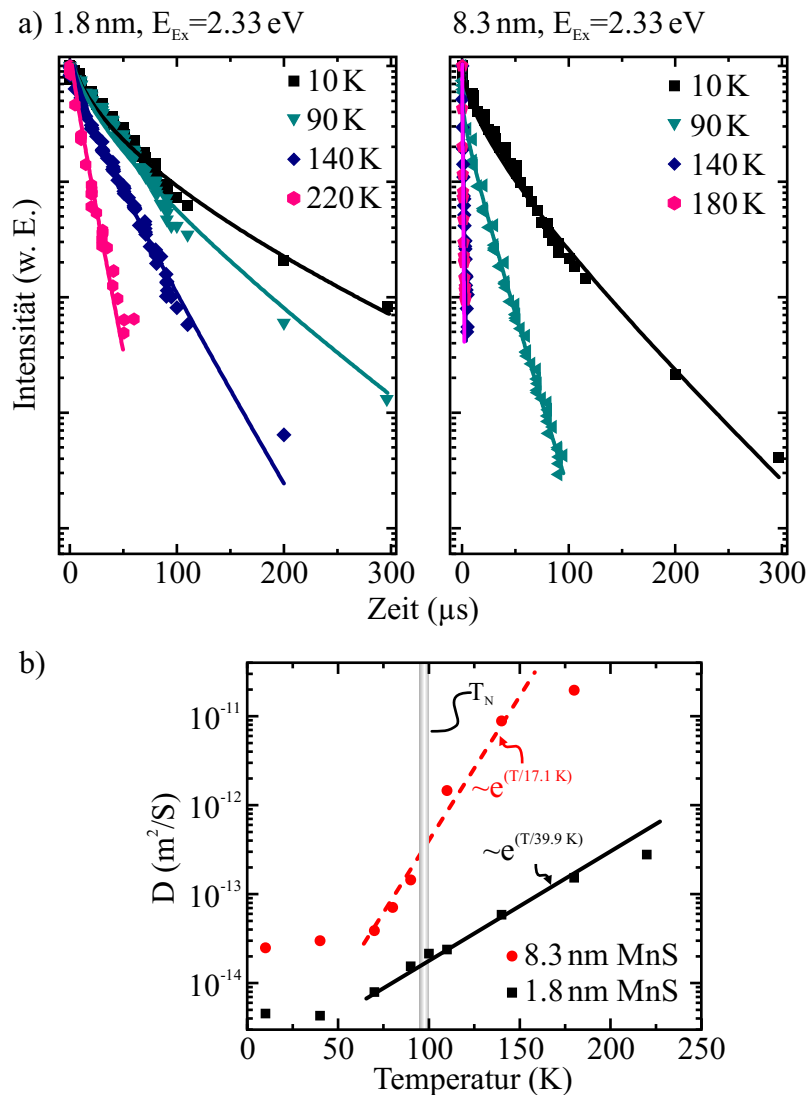


Abbildung 5.20.: a) Die temperaturabhängige Messung der Manganlumineszenz-Abklingkurven zweier in ZnSe eingebetteten Schichten mit einer Dicke von 1.8 nm und 8.3 nm offenbart eine eindeutige Abnahme der einzelnen Abklingzeiten mit steigender Temperatur. Für die Anpassung des Diffusionsmodells wird erneut die bekannte Killerzentrenkonzentration von $c_{\text{Killer}} = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ verwendet. b) Dabei zeigt die logarithmische Darstellung der extrahierten Konstanten D gegen die Temperatur für beide Proben einen exponentiellen Anstieg, der dazu genutzt werden kann, mit Hilfe der Anpassung einer Exponentialfunktion eine Art Aktivierungsenergie zu bestimmen. Die entsprechenden Werte 1.5 und 3.4 meV (17.1 und 39.9 K) der 8.3 bzw. 1.8 nm dicken Probe zeigen dabei keinen Zusammenhang mit der Phasenübergangstemperatur von 100 K (schraffierter Bereich). Daher ist ein Einfluss der magnetischen Ordnung auf den Energietransfer offenbar auszuschließen.

Insbesondere liegt dabei das Augenmerk auf der Diffusion der Anregungsenergie im Mangansystem selbst, da dieses für die antiferromagnetische Ordnung der vorliegen-

den Materialien verantwortlich ist. Zur Beantwortung dieser Frage können zeitaufgelöste Messungen bei verschiedenen Probertemperaturen durchgeführt werden, wobei dabei ausgehend von 10 K, also vom antiferromagnetischen Zustand des Mangansulfids ($T_N = 100$ K) mit steigender Temperatur Abklingkurven der Mangan 3d-Lumineszenz aufgenommen werden. Durch diesen Vorgang ist man in der Lage, mit der Wahl eines ausreichend großen Temperaturbereichs von etwa 10 bis 200 K einen eventuellen Effekt, hervorgerufen durch den Phasenübergang von einem antiferro- in einen paramagnetischen Zustand, zu beobachten. Abbildung 5.20 a) zeigt einige Ergebnisse solcher temperaturabhängigen Messungen an der 1.8 nm bzw. 8.3 nm dicken MnS-Schicht (HWA1616 und HWA1500). Bei dieser Auswahl der normierten und logarithmisch dargestellten Kurven ist eine signifikante Abnahme der Abklingzeiten mit steigender Temperatur zu erkennen. Dieser Umstand führt allerdings dazu, dass das Signal beider Proben bei hohen Temperaturen nur noch einige 100 ns nach der Anregung mit einer 532 nm-Laserlinie ($E_{\text{Ex}} = 2.33$ eV) vermessen werden kann. Die beobachtete Abnahme der Abklingzeit muss jedoch nicht von einem magnetischen Effekt herrühren. Aus diesem Grund ist es im Folgenden ratsam, die Kurven mit der entsprechenden Theorie aus Gleichung (5.8) zu parametrisieren, um einen eventuellen Einfluss der magnetischen Ordnung auf D aufzudecken. Dafür wird für alle diese Transienten auf das bekannte Verhältnis $c_{\text{Killer}}/c_0 = 7.5$ ($c_{\text{Killer}} = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) der in ZnSe eingebetteten Schichten zurückgegriffen. Die aus der Anpassungsprozedur erhaltenen Diffusionskonstanten sind in einer logarithmischen Darstellung für den 1.8 nm und 8.3 nm dicken MnS-Film in Abbildung 5.20 b) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Dabei zeigen die Diffusionskonstanten beider Proben oberhalb von etwa 50 K eine exponentielle Zunahme, die offenbar einer Art Aktivierung unterliegt, da für den Temperaturbereich von 10 bis 50 K vergleichsweise keine Veränderung von D festzustellen ist. Passt man den Hochtemperaturbereich der jeweiligen Messkurven mit Hilfe einer exponentiellen Gleichung an ($\propto \exp(T/T_0)$), ergeben sich für die entsprechenden Aktivierungsenergien ($E = k_B T_0$) die Werte 1.5 und 3.4 meV (17.1 und 39.9 K) für die 8.3 bzw. 1.8 nm dicke MnS-Schicht. Diese Temperaturen respektive Energien stehen jedoch in keinem Zusammenhang mit der Néel-Temperatur des para- zu antiferromagnetischen Phasenübergangs, der in Abbildung 5.20 b) durch den schraffierten Bereich dargestellt ist. Damit kann zusammenfassend festgestellt werden, dass der beobachtete Trend der verschiedenen Diffusionskonstanten offenbar nicht durch die magnetische Ordnung begünstigt wird. Wahrscheinlicher ist daher ein mit der Temperatur zunehmender Einfluss von Phononen. Konkret sorgt die mit der Temperatur zunehmende Elektron-Phonon-Kopplung, wie in Kapitel 5.4.2 erläutert wird, für eine Verbreiterung der Emissionsbanden und damit für größere Überlappintegrale. Diese Tatsache hat dann im Hinblick auf das Förster- (Gln. (5.7)) bzw. das Diffusionsmodell (Gln. (5.8)) eine größere Transferrate k_{Trans} (s. Gln (5.3)) bzw. einen effektiveren Energietransfer zu den Killerzentren zur Folge.

5.4. Magnetische Eigenschaften - Ein optischer Zugang

Nach diesem relativ ausführlichen Exkurs in die Abklingdynamiken des Mangansubsystems, bei dem ein wesentlicher Einfluss der magnetischen Ordnung auf den Ener-

gietransfer ausgeschlossen werden konnte, sollen in dem folgenden Kapitel einige Konzepte entwickelt werden, die es erlauben, die magnetischen Eigenschaften des MnS zu adressieren. Da die in den vorangegangenen Abschnitten beobachtete und beschriebene Manganemission in gewisser Weise einen optischen Zugang zu den magnetischen Eigenschaften des Mangansulfids darstellt, wird dabei zunächst nicht auf herkömmliche Verfahren, wie die Detektion der Magnetisierung mittels eines SQUID-Magnetometers oder Elektronenspinresonanz-Messungen, zurückgegriffen. Konkret befassen sich die Kapitel 5.4.1 und 5.4.2 mit der Beschreibung eines sehr sensitiven spektroskopischen Verfahrens, bei dem im Wesentlichen auf spezielle Eigenschaften der internen d-Übergänge des Mangans zurückgegriffen wird, sodass eine Untersuchung der magnetischen Charakteristika des Mangansulfids, insbesondere am Beispiel der epitaktisch hergestellten Schichten, bis zu wenigen Spins der dünnsten Filme möglich wird.

5.4.1. Temperaturabhängigkeit der Manganemission

Wie schon mehrfach erwähnt, wird der Energietransfer zu den Killerzentren des MnS von der magnetischen Ordnung nicht beeinflusst. Trotz dieser Tatsache stellt sich jedoch die Frage nach dem Einfluss der antiferromagnetischen Phase auf die Mangan 3d-Lumineszenz selbst, da diese prinzipiell von den 3d⁵-Elektronen ausgeht, die für den Magnetismus des Mangansulfids verantwortlich sind. Zur Beantwortung einer solchen Frage können analog zu den Messungen in Kapitel 5.3.3 temperaturabhängige Lumineszenzmessungen an den MnS-Schichten durchgeführt werden. Dabei wird erneut die Manganemission ausgehend von 10 K in einem Temperaturintervall, welches die von bulk Materialien bekannte magnetische Phasenübergangstemperatur beinhaltet, untersucht. In Abbildung 5.21 auf Seite 72 sind solche temperaturabhängigen Messungen ($E_{\text{Ex}} = 2.33 \text{ eV}$) der Manganlumineszenz einer 8.3 nm β -MnS Schicht (HWA1500) sowie einer α -MnS Probe dargestellt. Bei letzterem Materialsystem handelt es sich um eine polykristalline Schicht (bulk), die auf ein Glassubstrat aufgebracht ist. Die Illustration der Manganspektren beider Probensysteme in Abbildung 5.21 a) zeigt, dass aufgrund der unterschiedlichen Kristallfeldsymmetrien des Zinkblende- bzw. des NaCl-Kristalls die charakteristischen Emissionen bei 2.1 eV respektive 1.5 eV auftreten. Zudem offenbart diese Darstellung der Emissionsbanden bei verschiedenen Temperaturen für das α -MnS-System eine Art Doppelpeakstruktur mit einem Maximum bei 1.50 und 1.42 eV, wobei Letzteres aufgrund des polykristallinen Charakters der Probe von Manganionen auf Zwischengitterplätzen hervorgerufen wird. Bei genauerer Untersuchung der entsprechenden Emissionsbanden der jeweiligen Materialien bei 1.5 eV und 2.1 eV erhält man die in 5.21 b) dargestellte spektrale Abhängigkeit der Emissionsmaxima von der Temperatur. Dabei ist zu erkennen, dass für beide Strukturen mit zunehmender Temperatur eine Abnahme der Emissionsenergie bis zu einem Minimalwert stattfindet. Nach dieser charakteristischen Temperatur schiebt die energetische Lage der Spektren jedoch wieder zu höheren Energien. Interessanterweise liegen die entsprechenden Minima beider Proben bei unterschiedlichen Temperaturen, die mittels einer parabolischen Anpassung dieses Kurvenbereichs extrahiert werden können. So erreicht die Emission der β -MnS Schicht ihr energetisches Minimum bei $(82 \pm 2) \text{ K}$ während die Manganlumineszenz der α -MnS Probe bei $(152 \pm 2) \text{ K}$ ihre niedrigste Übergangsenergie annimmt. Vergleicht man

diese Werte mit den bekannten Phasenübergangstemperaturen von $T_N^{ZB} = 90 - 100$ K bzw. $T_N^{RS} = 152$ K [28–30] erkennt man schnell, dass offensichtlich der in Abbildung 5.21 b) gezeigte Trend mit der antiferromagnetischen Ordnung korreliert ist.

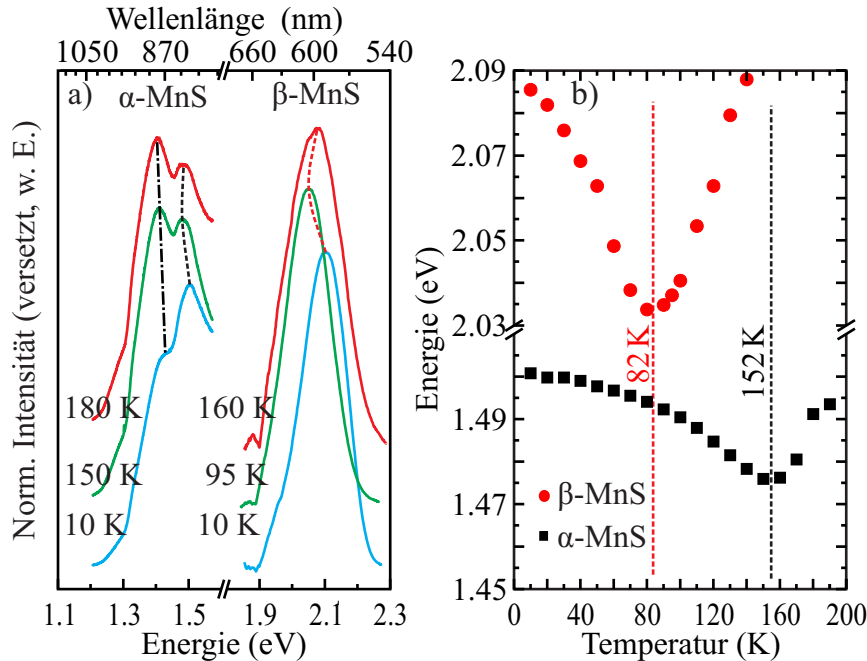


Abbildung 5.21.: a) Die Spektren der Manganlumineszenz einer Zinkblende- und NaCl-Struktur liegen aufgrund unterschiedlicher Kristallfeldsymmetrien bei verschiedenen Energien, wobei die Emission der α -MnS Struktur aufgrund von Manganionen auf Zwischengitterplätzen neben der charakteristischen Bande bei 1.5 eV noch eine Zweite aufweist. Beide Proben haben jedoch gemeinsam, dass die spektrale Lage der Manganemission eine signifikante Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. b) Die Darstellung dieses Verhaltens offenbart dabei ein Minimum in der Übergangsenergie, das in Korrelation zu den zugehörigen Übergangstemperaturen von einer antiferro- in eine paramagnetische Phase steht ($T_N^{ZB} = 90 - 100$ K sowie $T_N^{RS} = 152$ K).

Einen solchen Verlauf der energetischen Position mit der Temperatur insbesondere die Rotverschiebung der Manganlumineszenz in der antiferromagnetischen Phase wurde bereits von E. Müller et al. [16], M. S. Seehra et al. [87] sowie W. Heimbrod et al. [17] an großbandlückigen Materialien, wie (II,Mn)VI-Verbindungen mit hohen Mangankonzentrationen bzw. MnO, beobachtet und kann als Resultat der totalen Spinordnung in der antiferromagnetischen Phase verstanden werden. Für diese Theorie spricht zudem die Tatsache, dass insbesondere die Rotverschiebung der α -MnS Lumineszenz eine vertraute Form aufweist, die an das wurzelförmige Verhalten der Magnetisierung aus Kapitel 2.2 erinnert (Abb. 2.4 b)). Zur Parametrisierung der Energierelaxation kann man ausgehend von dem Heisenberg-Operator in Gleichung (3.4) (Kap. 3.2.4) und der Annahme einer effektiven Nachbar- (nn) und übernächsten Nachbarwechselwirkung (nnn) durch Abzählen derselben in den entsprechenden magnetischen Einheitszellen (s. Abb. 3.8) den

energetischen Beitrag

$$\Delta E_G(0 \text{ K}) = \begin{cases} -(4\mathcal{J}_{nn} - 2\mathcal{J}_{nnn})S^2 & \text{Zinkblende} \\ -6\mathcal{J}_{nnn}S^2 & \text{NaCl} \end{cases} \quad (5.13)$$

in Molekularfeldnäherung bei 0 K für den Grundzustand ($S = 5/2$) der Mangan $3d^5$ -Elektronen in Zinkblende- bzw. NaCl-Kristallen berechnen. Macht man zudem noch die Annahme, dass aufgrund einer geringen Anregungsdichte das durch die magnetische Ordnung herrschende Molekularfeld unverändert bleibt, kann mit Hilfe einer analogen Rechnung die Energie

$$\Delta E_{\text{Ex}}(0 \text{ K}) = \begin{cases} -(4\mathcal{J}'_{nn} - 2\mathcal{J}'_{nnn})SS' & \text{Zinkblende} \\ -6\mathcal{J}'_{nnn}SS' & \text{NaCl} \end{cases} \quad (5.14)$$

der angeregten Manganzustände ($S' = 3/2$) mit den verschiedenen Austauschintegralen \mathcal{J}' in der antiferromagnetischen Phase hergeleitet werden. Damit erfahren also die Mangan $3d$ -Zustände in der geordneten magnetischen Phase ($T = 0 \text{ K}$) einen Energiegewinn von

$$\Delta E_{\text{Total}}(0 \text{ K}) = \Delta E_{\text{Ex}}(0 \text{ K}) - \Delta E_G(0 \text{ K}). \quad (5.15)$$

Zur Charakterisierung der gesamten Energierelaxation der Zustände in der magnetischen Phase muss zusätzlich zu diesem Ausdruck formal noch der Beitrag

$$\Delta E_{\text{Total}}(T_N) = \Delta E_{\text{Ex}}(T_N) - \Delta E_G(T_N) = 0 \quad (5.16)$$

der paramagnetischen Phase über T_N berücksichtigt werden. Da dieser aufgrund der ungeordneten Spins sowie der Vernachlässigung jeglicher Fluktuationen in der Molekularfeldtheorie verschwindet, parametrisiert Gleichung (5.15) die gemessene Rotverschiebung.

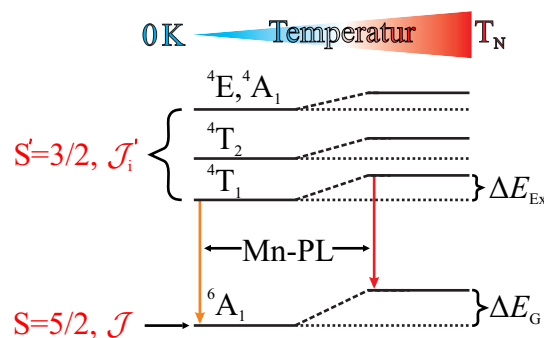


Abbildung 5.22.: Die beobachtete Rotverschiebung der Manganlumineszenz, beginnend bei tiefen Temperaturen hin zu T_N , wird durch die Energierelaxation der Mangan $3d$ -Zustände in der magnetischen Ordnung hervorgerufen. Dabei sorgen im Wesentlichen die unterschiedlichen Spinnomente $S = 5/2$ und $S' = 3/2$ sowie die verschiedenen Austauschintegrale ($\mathcal{J}, \mathcal{J}'_i$) für eine Erhöhung der Übergangsenergie in der geordneten Phase.

Bei diesem von W. Heimbrodt et al. [17] entwickelten Konzept ist also die Verschiebung der Manganlumineszenz als Folge der Energierelaxation der einzelnen in Abbildung 5.22

illustrierten Anregungsniveaus zu verstehen, die aufgrund von $S' = 3/2$ sowie unterschiedlicher Kopplungskonstanten \mathcal{J}_i' für einen von Null verschiedenen Energiegewinn in der antiferromagnetischen Phase sorgen. Dieser Sachverhalt eröffnet daher prinzipiell einen optischen Zugang zu den Kopplungsintegralen der angeregten Manganzustände, der bereits an (Cd,Mn)S-Einkristallen Verwendung fand und zu entsprechenden Werten für \mathcal{J}_i' führte [88]. Eine solche Bestimmung der Austauschkopplung an den epitaktisch hergestellten Schichten blieb in dieser Arbeit aufgrund der in der Anregungsspektroskopie mit steigender Temperatur schnell abnehmenden Signalstärke verwehrt, sodass hier nur auf die Ursache der Rotverschiebung hingewiesen sei.

Um die beobachtete Blauverschiebung der Manganemissionsbanden in der paramagnetischen Phase oberhalb der Néel-Temperatur zu verstehen, bedarf es einer kurzen Exkursion in die Molekülphysik. Bevor jedoch auf die zugrunde liegenden Mechanismen dieses Trends bei hohen Temperaturen in Kapitel 5.4.2 eingegangen wird, muss noch die relativ große Diskrepanz zwischen der bestimmten Übergangstemperatur von 82 K für die β -MnS Schicht und den bekannten Literaturwerten für entsprechende bulk Zinkblende-Strukturen (90-100 K) verstanden werden.

Da der Verlauf der Kurven in Abbildung 5.21 b) eventuell als Summe zweier verschiedener Prozesse verstanden werden kann, ist es durchaus denkbar, dass das beobachtete Minimum in der Übergangsenergie nicht exakt den Phasenübergang wiedergibt. Gegen dieses Argument sprechen allerdings die Untersuchungen der Manganlumineszenz des α -MnS-Systems, da dort die Übergangstemperatur nahezu exakt wiedergegeben wird. Was also unterscheidet beide Materialien neben ihrer Kristallinen Struktur noch? - Eine Antwort auf diese Frage findet sich jedoch schnell, wirft man einen Blick auf die Probengestalt in Kapitel 5.1.2. Die epitaktisch hergestellten Proben weisen im Gegensatz zu der α -MnS Struktur eine leichte tensile Verspannung von 0.95 % auf. Dieser biaxiale Zug sorgt nun offenbar dafür, dass eine effektive Verkleinerung der magnetischen Kopplung und damit nach Gleichung (2.40) in Kapitel 2.2.2 auch eine Reduktion der Néel-Temperatur stattfindet. Abbildung 5.23 a) zeigt zur exemplarischen Beschreibung dieses Phänomens die magnetische Einheitszelle vom Typ-III der antiferromagnetischen Ordnung in Zinkblende-Kristallen in entspannter bzw. verspannter Form. Da ein Vergleich von $\mathcal{J}_{nn}/k_B = -10.5$ K (s. Kap.3.2.4)) der magnetischen Nachbarn mit der Kopplung $\mathcal{J}_{nnn}/k_B = -7.2$ K der übernächsten Nachbarn Letzteren einen geringeren Beitrag zur Bildung der magnetischen Ordnung attestiert, wird bei folgender Betrachtung gänzlich auf die Einflüsse der übernächsten Nachbarn verzichtet. Damit ist mit einem Blick auf die Einheitszelle der Nachbarmomente respektive der Manganionen (s. Abb.5.23 a)) klar, dass ausgehend von einem Moment in der Zellenmitte (roter gestrichelter Kreis) durch einen biaxialen Zug, der für eine Vergrößerung der Manganabstände in der (001)-Ebene des Materials sorgt, die Kopplung $\mathcal{J}_{||}$ in dieser Ebene an Effektivität verliert, sodass im Endeffekt die tensile Verspannung der epitaktisch hergestellten MnS-Schichten zu einer Verringerung der magnetischen Übergangstemperatur führt. Bei dieser Betrachtung hat man jedoch vergessen, dass durch den biaxialen Zug die Manganabstände entlang der [001]-Richtung verkleinert werden. Eine solche Änderung der Abstände ist jedoch gleichbedeutend mit einer effektiven Zunahme der magnetischen Kopplung \mathcal{J}_{\perp} entlang dieser Richtung, die jegliche Abnahme von $\mathcal{J}_{||}$ kompensiert. Allerdings kann man bei der Anordnung der Mangannachbarn in Abbildung 5.23 a) erkennen, dass sich erneut ausgehend von dem mittleren Moment (roter gestrichelter Kreis) vier antiferromagne-

tisch gekoppelte Nachbarn in der Ebene befinden, während es in den Lagen darüber und darunter wechselseitig zwei ferro- und zwei antiferromagnetisch gekoppelte Momente sind, sodass jeglicher Energiegewinn durch die Reduktion der Manganabstände der einen Spezies von dem Energieverlust der Anderen aufgehoben wird. Dieser Sachverhalt führt letztendlich zu einem verschwindenden Einfluss von \mathcal{J}_\perp auf die Néel-Temperatur. Für einen solchen Mechanismus ist jedoch eine spezielle Ausrichtung der magnetischen Domänen von Nöten. Unter den in Abbildung 5.23 b) dargestellten möglichen Anordnungen der magnetischen Einheitszellen auf der (001)-Oberfläche des GaAs wird obiger Effekt nur von der mit „Z“ gekennzeichneten Struktur begünstigt.

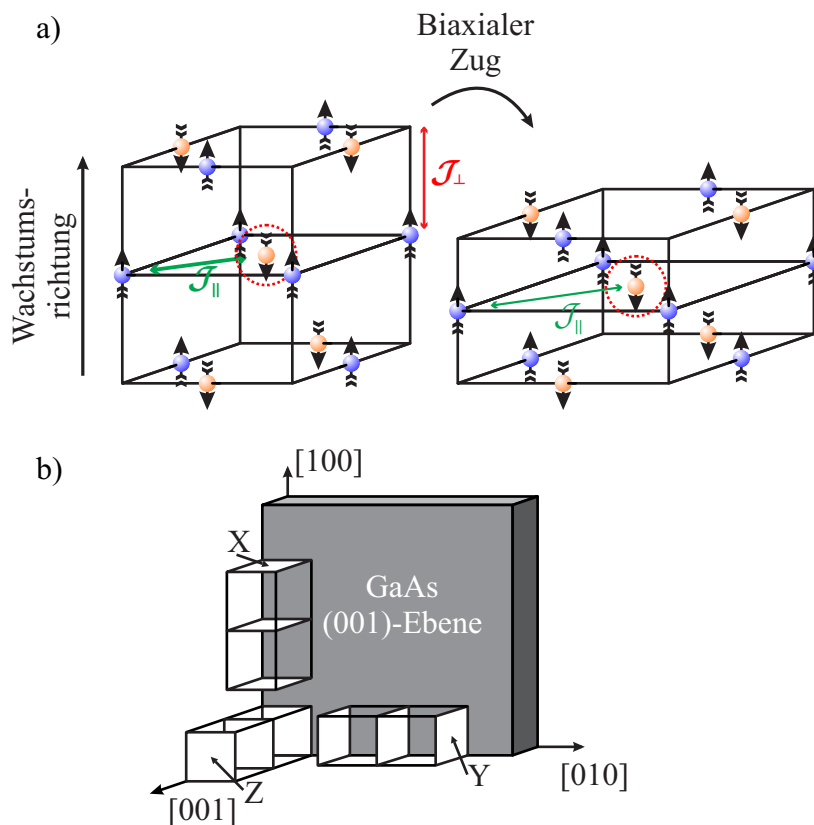


Abbildung 5.23.: a) Eine tensile Verspannung sorgt in der magnetischen Einheitszelle für eine Vergrößerung der Manganabstände in der (001)-Ebene, was ausgehend von einem beliebigen Moment (roter gestrichelter Kreis) zu einer effektiven Reduktion der magnetischen Kopplung \mathcal{J}_\parallel führt und damit zu einer niedrigeren Néel-Temperatur. Eine vermeintliche Zunahme von \mathcal{J}_\perp entlang der [001]-Richtung, die der Abnahme von \mathcal{J}_\parallel entgegen wirkt, wird durch den Energieverlust bzw. -gewinn der jeweils zwei ferro- und zwei antiferromagnetisch gekoppelten Momente der Nachbarschichten überkompensiert. b) Zur Begünstigung dieses Effekts bedarf es jedoch unter den möglichen Ausrichtungen der magnetischen Einheitszellen die mit „Z“ gekennzeichnete Struktur entlang der Wachstumsrichtung der Proben.

Interessanterweise gelang es N. Samarth et al. [89] und T. M. Giebultowicz et al. [45, 90, 91] schon früher mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten an tensil verspannten ZnTe/ β -MnSe sowie ZnSe/ β -MnSe Schichtsystemen ähnliche Ergebnisse zu erhalten.

Zudem kamen diese Untersuchungen zu dem erstaunlichen Befund, dass in den Materialien eine Art Asymmetrie der möglichen Ausrichtungen der antiferromagnetischen Einheitszellen vorliegt. So zeigten zwei Drittel der Domänen die gewünschte Orientierung entlang der [001]-Richtung. Übertragen auf die dieser Arbeit zugrundeliegenden ähnlichen ZnSe/ β -MnS Systeme, kann also zusammengefasst werden, dass aufgrund der bevorzugten Ausrichtung der magnetischen Einheitszellen, bei der jedoch noch keine Aussage über die Spinausrichtung selbst getroffen wird, die Phasenübergangstemperatur T_N von der vorherrschenden Verspannung in den MnS-Schichten abhängt.

5.4.2. Das Franck-Condon-Prinzip

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass zumindest die zu kleinen Temperaturen auftretende Rotverschiebung der charakteristischen Manganemission durch die magnetisch geordnete Phase bestimmt ist. Die dort entwickelten Konzepte liefern jedoch keine Erklärung für die augenscheinliche Zunahme der Übergangsenergie des Mangan 3d-Systems in der paramagnetischen Phase ($T > T_N$), da in dieser keine konkrete Spinordnung vorliegt. Daher bleibt also die Frage nach dem Ursprung der Blauverschiebung, für die nach Abbildung 5.7 (Kap. 5.2) unter anderem eine Reduktion des vorherrschenden Kristallfeldes von Nöten ist. Um erste Hinweise auf die zugrundeliegenden Mechanismen zu erhalten, kann überprüft werden, ob ein ähnlicher Effekt auch bei kleineren Mangankonzentrationen also in verdünnten magnetischen Halbleitern auftritt. Dafür sind in Abbildung 5.24 neben der bekannten Temperaturkurve der Manganlumineszenz des 8.3 nm dicken MnS-Films zwei weitere von den Messungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Bridgman-Kristallen in Zinkblende-Struktur ($x = 0.1$ bzw. $x = 0.001$) stammenden Kurven dargestellt. Bei dieser an Gleichung (5.15) angelehnten Darstellung der Übergangsenergien $\Delta E = E(T = 10 \text{ K}) - E(T)$ gegen die Temperatur kann man erkennen, dass sich, beginnend bei den verdünnten magnetischen Halbleitern, aus denen im Übrigen MnS als chemische Randkomponente hervorgeht (s. Abb. 3.6), bei der 10 %-igen Probe ein Minimum bei etwa 50 K ausbildet, während die Lumineszenz des Kristalls mit nur 0.1 % Mangangehalt über den gesamten dargestellten Temperaturbereich zu kleineren Energien verschiebt ($\Delta E_{\text{Total}} = 8 \text{ meV}$). Offenbar etabliert sich also mit steigendem Mangangehalt eine magnetische Kopplung zwischen den einzelnen Ionen. Zudem wird ein solcher Trend durch die Zunahme von ΔE_{Total} der verschiedenen Rotverschiebungen von 8 meV über 10 meV bis zu 52 meV für die antiferromagnetische MnS-Schicht bekräftigt, da dies nach Gleichung (5.15) als ein Maß für die beteiligten magnetischen Momente verstanden werden kann. Wirft man jedoch einen Blick auf das Phasendiagramm des $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ in Abbildung 3.5 (Kap. 3.2.2) bei dem die Übergangstemperatur T_N gegen x aufgetragen ist, erkennt man, dass insbesondere die extrahierte Temperatur von 50 K aus der Messung an dem $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}$ -Kristall nicht der erwarteten Übergangstemperatur einer möglicherweise vorherrschenden Spinglasphase entspricht. Bei analogen Messungen von T. Kurz et al. [58] an MnS-Nanopartikeln konnte aber ein Einfluss kurzreichweitiger Wechselwirkungen der Manganionen auf das 3d⁵-Niveausystem festgestellt werden. Dieser äußerte sich insbesondere in der temperaturabhängigen Messung der charakteristischen Manganlumineszenz, da dort trotz der Unterdrückung einer langreichweitigen Ordnung für kleine Partikel, welche mit Hilfe der Elektronenspinresonanz

bestimmt wurde, eine typische Energieverschiebung der Übergangsenergien beobachtet werden konnte. Übertragen auf die vorliegenden Systeme bedeutet dies allerdings, dass offenbar durch die aufgrund der höheren Mangankonzentration auftretende effektive Verringerung der Mn-Mn Abstände eine kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen den Manganionen etabliert wird, die dann im Endeffekt von der oben beschriebenen Messmethode sondiert wird.

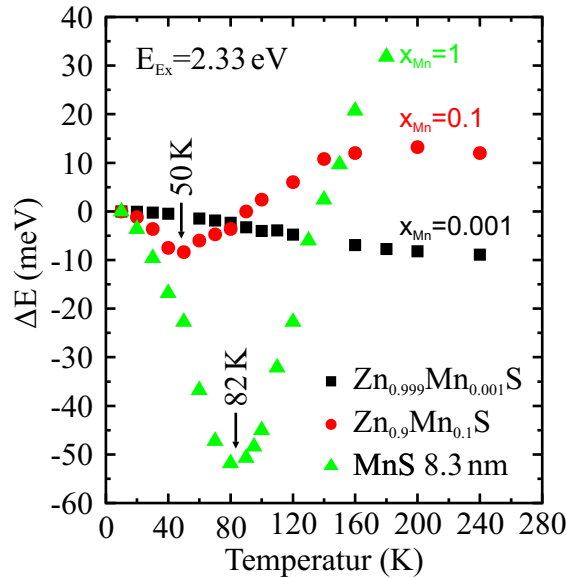


Abbildung 5.24.: Die Darstellung der Energieverschiebung $\Delta E = E(T = 10 \text{ K}) - E(T)$ der Manganlumineszenz, gemessen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ bulk Kristallen mit $x = 1 \cdot 10^{-3}$ bzw. 0.1 sowie an einer MBE gewachsenen MnS-Schicht (8.3 nm), lässt auch bei dem (Zn,Mn)S-Kristall mit einer Mangankonzentration von 10 % ein Minimum in der Übergangsenergie bei 50 K erkennen. Dieses kann einer kurzreichweitigen Wechselwirkung zwischen den einzelnen Manganionen zugeschrieben werden, die aufgrund des effektiv zu großen Mn-Mn Abstandes in der $\text{Zn}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{S}$ -Probe nicht vorhanden ist. Aus diesem Grund verschiebt die Lumineszenz in dem entsprechenden Kristall erwartungsgemäß durch die Zunahme der Elektron-Phonon-Kopplung im Wirtsmaterial zu niedrigeren Energien.

Eine Berechnung der Kopplungskonstanten \mathcal{J} für den $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{S}$ -Kristall mit Hilfe des Ausdrucks

$$\frac{\mathcal{J}_{\text{nn}}}{k_{\text{B}}} = \frac{3 \cdot T_{\text{N}}}{2 \cdot J \cdot (J + 1) \cdot z_{\text{nn}}}, \quad (5.17)$$

der aus Gleichung (2.40) (Kap. 2.2.2) abgeleitet ist und nur reine Nachbarwechselwirkungen (nn) berücksichtigt, ergibt für $z_{\text{nn}} = 4$ (Zinkblende-Kristall), $S = 5/2$ sowie $T_{\text{N}} = 50 \text{ K}$ den im Vergleich zu MnS entsprechend kleineren effektiven Wert $\mathcal{J}_{\text{nn}}/k_{\text{B}} \approx 2.1 \text{ K}$ für die magnetische Kopplung. Jedoch liefern alle diese Betrachtungen keine Erklärung für die ausgeprägte Blauverschiebung der Manganemission oberhalb der Übergangstemperatur T_{N} .

Allerdings gibt die Messkurve der $\text{Zn}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{S}$ -Probe in Abbildung 5.24 einen weiteren Anhaltspunkt zur Klärung des Sachverhaltes, da die dort beobachtete Rotverschie-

bung der Manganlumineszenz über den gesamten Temperaturbereich ein Zeichen für die Zunahme des Phononeinflusses ist. Ein solches Verhalten geht mit dem sogenannten Franck-Condon-Prinzip [92–94] konform, das, wie in Kapitel 5.2 schon erwähnt, auch die relativ große Halbwertsbreite sowie den Energieversatz zwischen Absorption und Emission des Mangan 3d-Systems beschreibt.

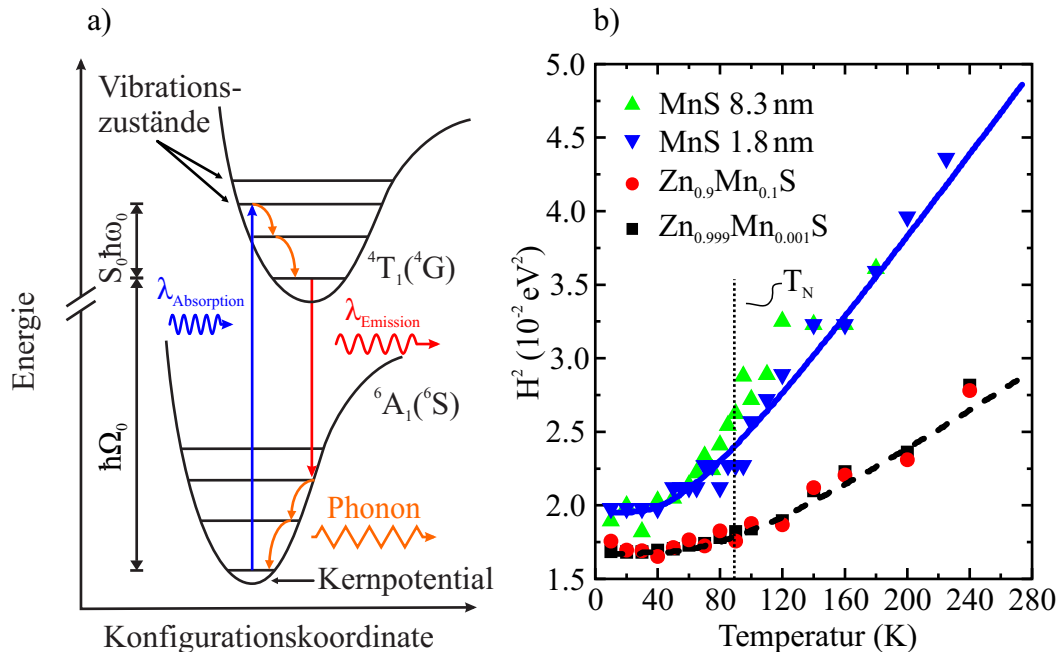


Abbildung 5.25.: a) In Franck-Condon-Systemen, hier dargestellt im Konfigurationskoordinatenmodell, liegt die Emission im Vergleich zur Absorption bei niedrigeren bzw. gleichen Energien, da die elektronischen Übergänge im Wesentlichen von dem Überlapp der Wellenfunktionen von in den Potentialen des Grund- und angeregten Zustands vorherrschenden Schwingungsniveaus bestimmt sind. Eine Verbreiterung sowie eine Rotverschiebung der Spektren solcher Systeme in Abhängigkeit der Temperatur wird in diesem Zusammenhang durch die Besetzung höherer Schwingungsniveaus hervorgerufen, was im Wesentlichen zu einer Verschiebung der Übergangswahrscheinlichkeiten führt. b) Mit der Einführung des Huang-Rhys-Faktors S_0 , der eine mittlere Anzahl emittierter Phononen mit der effektiven Energie $\hbar\omega_0$ parametrisiert, besteht die Möglichkeit, die Emissionsbanden des 3d⁵-Systems der (Zn,Mn)S-Kristalle sowie der MnS-Schichten zu formalisieren. Eine Anpassung der entsprechenden Theorie (Gln. (5.20)) an die temperaturabhängigen Halbwertsbreiten H der Manganspektren der MnS-Proben liefert einen Huang-Rhys-Faktor von $S_0 = 8.28 \pm 1$ (durchgezogene Linie), was im Vergleich zu dem Wert $S_0 = 3.36 \pm 2$ der Bridgman-Kristalle (unterbrochene Kurve) für eine hohe Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den MBE Schichten spricht.

Die aus der Molekülphysik stammende semiklassische Theorie zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeit einzelner Übergänge zwischen verschiedenen Schwingungs- bzw. Anregungszuständen in Molekülen beruht auf der Annahme, dass der Kernabstand der

Atome aufgrund schneller Elektronenprozesse bei einer elektronischen Anregung unberührt bleibt (Born-Oppenheimer-Näherung). Ein solches Franck-Condon-Modellsystem ist in Abbildung 5.25 a) dargestellt. In diesem System wird der Grund- sowie der angeregte Zustand von Kernpotentialen mit entsprechenden Schwingungsniveaus (Vibrationszustände) in sogenannten Konfigurationskoordinaten (Koordinaten der Kerne) repräsentiert. Analog zu den elektronischen Übergängen mit Licht zwischen den Bändern in Halbleitern, findet man auch in solchen Systemen senkrecht stattfindende Übergänge ($\lambda_{\text{Absorption}}$) aus dem Grund- in den angeregten Zustand. Da aber die Gleichgewichtslagen der einzelnen Kerne, wie angedeutet, im Allgemeinen nicht bei identischen Konfigurationskoordinaten liegen, sorgt ein größerer Überlapp der den einzelnen Schwingungsniveaus zugehörigen Wellenfunktionen für einen wahrscheinlicheren elektronischen Übergang in höher liegende Vibrationszustände. Dort angekommen können die Elektronen unter Emission von Phononen in den Schwingungsgrundzustand des Potentials relaxieren. Die bei dem anschließenden strahlenden Übergang in den Grundzustand, der ebenfalls von dem Überlapp der Wellenfunktionen bestimmt wird, emittierten Photonen ($\lambda_{\text{Emission}}$) haben damit im Vergleich zur Absorption in der Regel eine kleinere bzw. gleich große Energie. Ein solcher energetischer Versatz zwischen Absorption und Emission wird im Folgenden als Franck-Condon-Verschiebung bezeichnet. Dieser Mechanismus hat daher zur Folge, dass offenbar die Emission eines solchen Systems neben dem fundamentalen Übergang mit der Energie $E = \hbar\Omega_0$ („Nullphononenlinie“) noch von weiteren aus höheren Schwingungszuständen stammenden Übergängen bestimmt wird, die sogar aufgrund des größeren Überlapps ihrer Wellenfunktionen wahrscheinlicher sind. Eine Erhöhung der Temperatur in diesem Zusammenhang sorgt also für die Besetzung energetisch höher liegender Schwingungszustände und damit für eine Rotverschiebung sowie Verbreiterung der zugehörigen Spektren. K. Huang und A. Rhys [95] waren die Ersten, die das obige Prinzip auch auf Festkörper übertragen haben und so eine Formalisierung der Form von Emissionsbanden verschiedener Störzentren entwickelten, indem sie im Wesentlichen einen nach ihnen benannten Faktor S_0 einführten, der eine mittlere Anzahl der emittierten Phononen mit der effektiven Energie $E = \hbar\omega_0$ in solchen Systemen parametrisiert. Mit diesem Faktor ist man beispielsweise in der Lage die Franck-Condon-Verschiebung (FC) ΔE_{FC} über den einfachen Zusammenhang

$$\Delta E_{\text{FC}} = \underbrace{(\hbar\Omega_0 + S_0\hbar\omega_0)}_{\text{Absorption}} - \underbrace{(\hbar\Omega_0 - S_0\hbar\omega_0)}_{\text{Emission}} \quad (5.18)$$

$$= 2 \cdot S_0\hbar\omega_0 \quad (5.19)$$

zu berechnen, wobei dabei die Relaxation der Ladungsträger in den Oszillatorsystemen von angeregtem und Grundzustand jeweils mit der Emission von S_0 Phononen der Energie $\hbar\omega_0$ eingeht. Eine Weiterentwicklung der obigen Theorie bei M. Lax und T. H. Keil [96, 97] erlaubt es sogar, über die Beziehung

$$H^2(T) = 8 \ln(2) S_0 (\hbar\omega_0)^2 \coth\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_{\text{B}}T}\right) + H_{\text{In}}^2 \quad (5.20)$$

die Halbwertsbreiten H der Lumineszenzbanden zu verschiedenen Temperaturen in Relation zu den emittierten Phononen zu setzen, wobei dabei die Größe H_{In} eine aufgrund von Gitterdefekten auftretende inhomogene Verbreiterung der Spektren widerspiegelt

[98].

Nach diesem etwas längeren Exkurs in die Molekülphysik können im Wesentlichen die Halbwertsbreiten H der Manganlumineszenz herangezogen werden, um eventuelle Unterschiede in den phononischen Mechanismen der in Abbildung 5.24 untersuchten Strukturen aufzudecken. Ein dafür an Gleichung (5.20) angelehnter quadratischer Plot von H in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 5.25 b) auf Seite 78 dargestellt. Zu Vergleichszwecken sind dort neben den Messungen der verdünnten magnetischen Halbleiter und der 8.3 nm dicken MnS-Schicht weitere Halbwertsbreiten der Manganlumineszenz einer 1.8 nm dicken MnS-Schicht (HWA1616) illustriert. Interessanterweise erkennt man dabei sofort, dass sowohl für die MnS-Proben als auch für die (Zn,Mn)S-Kristalle gruppenspezifische Trends der Halbwertsbreiten mit der Temperatur auftreten. Zudem scheinen die epitaktisch hergestellten MnS-Schichten im Vergleich zu den Bridgman-Kristallen eine höhere Elektron-Phonon-Kopplung zu besitzen, was sich in der breiteren Emissionsbande dieser äußert. Durch die Anpassung von Gleichung (5.20) an die Messdaten in Abbildung 5.25 b) ergeben sich die in Tabelle 5.9 für die einzelnen Materialsysteme zusammengefassten Parameter, die den oben beschriebenen Sachverhalt mit dem im Vergleich zu den (Zn,Mn)S-Proben hohen Huang-Rhys-Faktor S_0 der MnS-Schichten bestätigen.

Tabelle 5.9.: Parameter der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den MnS-Schichten sowie den (Zn,Mn)S-Proben

Materialsystem	S_0	$\hbar\omega_0$ (meV)	H_{In} (meV)	$\hbar\omega_{\text{LO}}$ (meV)
MnS	8.28 ± 1	20.6 ± 1	33.0 ± 10	47.11 (300 K) [64]
(Zn,Mn)S	3.36 ± 2	19.1 ± 2	100.0 ± 5	43.64 (300 K) [99]

Die dabei auftretenden unterschiedlichen Werte für H_{In} und $\hbar\omega_0$ sind ein Resultat der verschiedenen Wirtskristalle. Ein direkter Vergleich der bekannten LO Phononenenergien ($\hbar\omega_{\text{LO}}$) mit den effektiven Werten $\hbar\omega_0$ aus der Anpassung macht deutlich, dass Letztere zwar etwas zu niedrig wiedergegeben werden, jedoch das jeweilige Verhältnis der Werte zueinander erhalten bleibt.

Mit Hilfe der Parameter aus Tabelle 5.9 und Gleichung (5.19) kann sogar eine hypothetische Franck-Condon-Verschiebung von (341 ± 44) meV zwischen Absorption und Emission der mit MBE gewachsenen Proben berechnet werden, welche die in Kapitel 5.2 bestimmte Verschiebung in Höhe von 307 meV (s. Abb. 5.8) im Rahmen der Messunsicherheit wiedergibt. Nach dem oben erläuterten Franck-Condon-Prinzip steht die beobachtete Blauverschiebung der Manganlumineszenz in der paramagnetischen Phase jedoch im Widerspruch zu der erhöhten Elektron-Phonon-Wechselwirkung. An dieser Stelle sei daher erwähnt, dass S. Biernacki et al. [100] am Beispiel von epitaktisch hergestellten Zinkblende- $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ bulk Schichten ($0.6 < x < 1$) eine Theorie entwickelt hat, die den charakteristischen Temperaturverlauf der Manganemission inklusive der Rotverschiebung mit Hilfe eben dieser Elektron-Phonon-Wechselwirkung bzw. der Kristallfeldänderung durch die Gitterausdehnung des Wirtskristalls und der Coulomb-Abstoßung der d-Elektronen beschreibt. Die konkurrierenden Prozesse führen dann ohne den Einfluss einer magnetischen Ordnung zu dem beobachteten nicht monotonen Temperaturverlauf der Übergangsenergien des Mangan $3d^5$ -Systems. Einen wichtigen Widerspruch zu dieser Theorie liefern jedoch die experimentellen Befunde aus Kapitel

5.4.1, da dort mit Hilfe der Manganlumineszenz verschiedener kristalliner Anordnungen des MnS (α - und β -MnS) eine eindeutige Korrelation des beobachteten Minimums mit der Phasenübergangstemperatur nachgewiesen werden konnte. Der Ansatz von S. Bieracki et al. beinhaltet nun allerdings den Einfluss der Kristallfeldänderung durch die mit steigender Temperatur auftretende Gitterausdehnung. Eine solche temperaturbedingte Vergrößerung der Gitterkonstanten führt jedoch zu einer effektiven Reduzierung des vorherrschenden Kristallfeldes Dq , da unter anderem durch die Kristalldilatation der Abstand der Liganden (Schwefel) zu den Manganionen vergrößert wird. Ein kleineres Kristallfeld hat allerdings, wie ein Blick auf das Tanabe-Sugano-Diagramm in Abbildung 5.7 (Kap. 5.2) verrät, eine höhere Übergangsenergie zur Folge.

Damit scheint eine einfache Kristallausdehnung des Wirtskristalls, die natürlich in Konkurrenz mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung steht, einen großen Einfluss auf die auftretende Blauverschiebung zu haben. So konnte beispielsweise J. F. MacKay [101] mit Hilfe druckabhängiger Messungen an einem $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Se}$ -Kristall einen konkreten Beitrag der Gitterparameter des Wirtskristalls ZnSe auf die auch bei dieser Messung beobachtbare Verschiebung der Manganlumineszenz zu höheren Energien nachweisen. Offenbar gewinnt also der Beitrag der Gitterdilatation ab einem gewissen Anteil an Mangan trotz der auch in diesen Materialien starken Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit $S_0 = 12.3$ an Dominanz. Übertragen auf die in Abbildung 5.24 untersuchten Proben bedeutet dies also, dass dort der Einfluss des Gitters mit steigender Mangankonzentration zunimmt. Voraussetzung dafür ist natürlich eine im Vergleich zum ZnS größere Gitterausdehnung des Mangansulfids, da erstere Verbindung im Wesentlichen die bestimmende Instanz des $\text{Zn}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{S}$ -Kristalls ist. Ein Vergleich der Gitterkonstantenänderung $\Delta a_{\text{ZnS}} = (5.4095 - 5.4041) \text{ \AA} = 0.0054 \text{ \AA}$ [102] des Zinksulfids in einem Temperaturbereich von 300 bis 4.2 K mit der des Mangansulfids $\Delta a_{\text{MnS}} = (5.2239 - 5.1973) \text{ \AA} = 0.0266 \text{ \AA}$ [40] offenbart tatsächlich einen gravierenden Unterschied in der Dilatation, wobei bei diesen Werten auf die Gitterparameter von α -MnS zurückgegriffen wird, da analoge Messungen an Zinkblende-Materialien noch nicht durchgeführt wurden. Dieser Umstand ist jedoch nicht von Belang, da für die folgende Beschreibung die beobachtete Steigerung der Übergangsenergien des Mangansubsystems der α -MnS-Probe Verwendung findet. Der glückliche Umstand, dass dieses Materialsystem auf ein Glassubstrat aufgebracht ist und als polykristalliner Film keinerlei Verspannung aufweist, eröffnet mittels Absorptionsmessungen einen unverfälschten Zugang zu den einzelnen $3d^5$ -Niveaus des Mangans. Aus diesem Grund ist in Abbildung 5.26 a) auf Seite 82 eine Zusammenstellung verschiedener Absorptionsspektren der α -MnS-Struktur, aufgenommen bei 10 K, 150 K sowie 280 K, gezeigt. Bei dieser Auswahl an Spektren sind auf der Absorptionskante der Bandlücke E_g des α -MnS noch weitere Banden zu erkennen, die analog zu der PLE-Messung in Abbildung 5.8 (s. Kap. 5.2) den einzelnen 3d-Zuständen des Mangans in einer oktaedrischen Umgebung zugeordnet werden können. Konkret handelt es sich dabei beispielsweise in dem 10 K-Spektrum um den ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ -Übergang bei 2.06 eV, den ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ -Übergang bei 2.46 eV sowie den ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$, 4E -Übergang bei 2.75 eV. Weitere energetisch höher liegende Zustände sind eventuell durch eine leichte Verformung der Bandkantenabsorption angedeutet. Auch die entsprechenden Absorptionslinien der Mangan $3d^5$ -Niveaus zeigen den charakteristischen Temperaturverlauf, welcher in Abbildung 5.26 b) für das 4T_1 bzw. 4A_1 , 4E Manganniveau gezeigt ist. Die dabei auftretende relativ große Unsicherheit der Messwerte wird durch die komplizierte

Extraktion der Linienpositionen hervorgerufen, bei der die Bandkantenabsorption vom übrigen Signal subtrahiert wird. Jedoch kann auch bei dieser Darstellung eine charakteristische Temperatur von etwa (160 ± 6) K abgelesen werden, die im Hinblick auf die Messungenauigkeiten der Linienpositionen erneut die bekannte Phasenübergangstemperatur von 152 K wiedergibt.

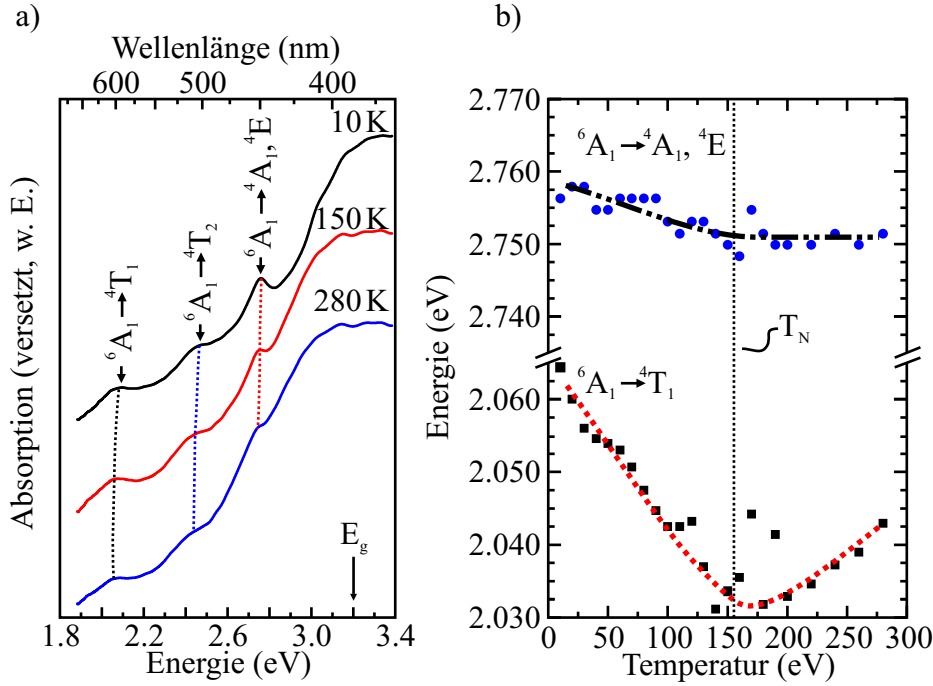


Abbildung 5.26.: a) Die temperaturabhängigen Absorptionsspektren des α -MnS zeigen auf der Absorptionskante der Bandlücke E_g noch weitere Banden, die Mangan in oktaedrischer Umgebung zugeordnet werden können. b) Zudem offenbart die Temperaturentwicklung der Bandenposition insbesondere des ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ -Übergangs ein analoges Verhalten zu den temperaturabhängigen Messungen der Manganemission mit einem Minimum bei etwa 160 K während das 4A_1 , 4E Niveau nach dem Phasenübergang keine Anhebung der Energie zeigt.

Zudem runden die nahezu identischen Amplituden $\Delta E_{\text{Total}}^{\text{Emission}} = (24.9 \pm 1)$ meV (Abb. 5.21 b)) und $\Delta E_{\text{Total}}^{\text{Absorption}}({}^4T_1) = (33.7 \pm 10)$ meV (Abb. 5.26 b)) der Rotverschiebung hin zur Néel-Temperatur der Emissions- und Absorptionsspektren des 4T_1 -Zustands das obige Bild weiter ab. Wie in Kapitel 5.4.1 angedeutet, erlaubt die Kenntnis von $\Delta E_{\text{Total}}^i$ der verschiedenen Manganabsorptionsbanden mit Hilfe von Gleichung (5.15) in diesem Fall sogar die Bestimmung der Kopplungskonstanten $\mathcal{J}'_{\text{nnn}}$ der übernächsten Nachbar Wechselwirkung in α -MnS, die im Falle der in Abbildung 5.26 b) gezeigten Niveaus mit $\Delta E_{\text{Total}}({}^4T_1) = (33.7 \pm 10)$ meV sowie $\Delta E_{\text{Total}}({}^4A_1, {}^4E) = (8 \pm 2)$ meV die Werte

$$\begin{aligned} \mathcal{J}'_{\text{nnn}}({}^4T_1) &= (17.41 \pm 5) \text{ K und} \\ \mathcal{J}'_{\text{nnn}}({}^4A_1, {}^4E) &= (4.12 \pm 1) \text{ K} \end{aligned}$$

annehmen. Bedeutender ist nun aber die Tatsache, dass man mit der Kenntnis der Gitterausdehnung des α -MnS, die in Abbildung 5.27 a) in Form der temperaturabhängigen

Gitterkonstanten dargestellt ist [40], und den Absorptionsmessungen prinzipiell einen Zusammenhang zwischen der Dilatation und dem Kristallfeld herstellen kann.

Um diesen etablieren zu können, muss man sich erneut Konzepten aus der Ligandenfeldtheorie bedienen. Dort existiert die einfache Beziehung

$$Dq(T_d) = \frac{4}{9} Dq(O_h) \left(\frac{d(O_h)}{d(T_d)} \right)^5 \quad [103], \quad (5.21)$$

die das Kristallfeld $Dq(T_d)$ und $Dq(O_h)$ einer tetraedrischen bzw. oktaedrischen Manganumgebung in Relation zueinander setzt, wobei dabei das Ligandenfeld offenbar proportional zur fünften Potenz des Verhältnisses der Anionen-Kationen-Abstände d_{O_h, T_d} ist.

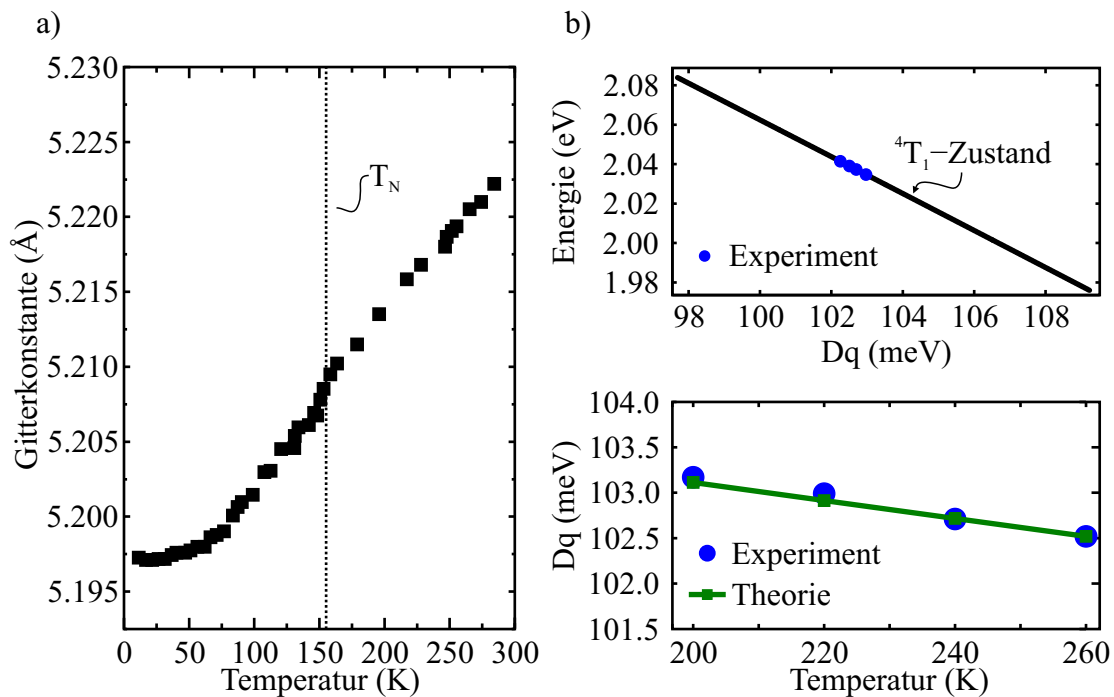


Abbildung 5.27.: a) Die Gitterkonstante des α -MnS zeigt einen starken Anstieg mit der Temperatur, der dazu benutzt werden kann die Blauverschiebung der Manganlumineszenz bzw. -absorption oberhalb der Néel-Temperatur zu modellieren. b) Der Vergleich der daraus extrahierten theoretischen Kurve des benötigten Kristallfeldes (unteres Bild) mit den aus den Absorptionsmessungen experimentell bestimmten Werten für „Dq“ (oberes Bild) attestiert für die Blauverschiebung einen eindeutigen Einfluss der Gitterdilatation.

Übertragen auf nur eine Kristallfeldsymmetrie ($Dq(O_h)$) fällt der Proportionalitätsfaktor $4/9$ weg und Gleichung (5.21) kondensiert zu dem einfachen Ausdruck

$$Dq(O_h, 1) = Dq(O_h, 2) \left(\frac{d(O_h, 2)}{d(O_h, 1)} \right)^5, \quad (5.22)$$

der die Kristallfeldstärke Dq über den Anionen-Kationen-Abstand ($d = a/2$) mit den Gitterkonstanten a korreliert. Damit ist man in der Lage, ausgehend von einem bestimmten

Wert von Dq , einen theoretischen Verlauf des Kristallfeldes oberhalb des Phasenübergangs ($T_N = 152$ K) in Abhängigkeit der Temperatur zu berechnen und diesen dann mit den Daten, gewonnen aus den Messungen in Abbildung 5.26 b), zu vergleichen. Um die entsprechenden Ligandenfeldstärken mit Hilfe der energetischen Position der ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ -Absorptionsbande zu bestimmen, bedarf es analog zu Kapitel 5.2 einer Berechnung eines entsprechenden Tanabe-Sugano-Diagramms für eine oktaedrische Symmetrie, die jedoch schon von V. Weinhold [29] mit den Racah-Parametern $B = 79$ meV sowie $C = 392$ meV erfolgreich für α -MnS durchgeführt wurde. Abbildung 5.27 b) (oben) zeigt die daraus resultierende Anpassung des 4T_1 -Niveaus an die Positionen der entsprechenden Manganübergänge in der Absorption. Der Vergleich dieser extrahierten experimentellen Kristallfeldstärken für den ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ -Übergang mit der Theorie in der unteren Darstellung offenbart in der Tat einen nahezu identischen Verlauf der verschiedenen Kristallfeldparameter Dq . Es sei jedoch erwähnt, dass die Berechnung des Kristallfeldes mit Gleichung (5.22), ausgehend von 280 K, aufgrund der relativ hohen Messunsicherheit der Daten um den magnetischen Phasenübergang (150 K) lediglich bis 200 K durchgeführt wurde. Da aber der gesamte charakteristische Temperaturverlauf der Manganemission von zwei Prozessen herrührt und der Einfluss des Gitters aufgrund der weniger dramatischen Änderung der entsprechenden Parameter bei tiefen Temperaturen abnimmt (s. Abb. 5.27 a)), verliert dort obige einfache Abschätzung aufgrund der zunehmenden Dominanz der Spinordnung in der antiferromagnetischen Phase ihre Gültigkeit.

Die Temperaturentwicklung des 4A_1 , 4E -Zustandes zeigt jedoch im Gegensatz zu den anderen Niveaus nach dem magnetischen Phasenübergang einen eher konstanten Verlauf, der allerdings, wie man dem Tanabe-Sugano-Diagramm in Abbildung 5.7 (Kap. 5.2) entnehmen kann, dem kristallfeldunabhängigen Charakter dieses Manganzustandes entspricht. Konkret ist also damit die Verschiebung der Manganlumineszenz zu höheren Energien nach dem magnetischen Phasenübergang ein Resultat der im Vergleich zu ZnS enormen Gitterausdehnung des α -MnS. Um diesen Mechanismus auf die epitaktisch hergestellten Proben übertragen zu können, bedarf es jedoch der Kenntnis jeglicher in diesen Kristallen auftretenden mechanischen Einflüsse der einzelnen Schichten sowie der vorherrschenden Verspannung, die bei der Erwärmung der Strukturen von Belang sind. Ein solches Unterfangen erweist sich jedoch als nahezu unmöglich. Allerdings kann man im Hinblick auf die Gitterkonstante des α -MnS davon ausgehen, dass dem Zinkblende-Material eine ähnlich große Gitterdilatation zugrunde liegt. Da zudem ZnSe, das eigentlich bestimmende Material in den epitaktisch hergestellten Proben, in einem Bereich von 300 bis 10 K nur eine Gitterkonstantenänderung von $\Delta a_{\text{ZnSe}} = (5.661 - 5.668) \text{ \AA} = 0.007 \text{ \AA}$ vollzieht [104], kann auch bei den β -MnS-Schichten aufgrund des stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zu der Pufferschicht von einer sehr effektiven Reduktion des Kristallfeldes und damit von einem Anstieg der Übergangsenergien mit zunehmender Temperatur ausgegangen werden. Zusammenfassend kann der charakteristische Temperaturverlauf sowohl der Manganemission als auch der -absorption als Summe zweier konkurrierender Mechanismen verstanden werden, die jedoch im Gegensatz zu der Aussage von S. Biernacki et al. [100] in der antiferromagnetischen Phase dieser Materialien eindeutig von der Spinordnung der magnetischen Momente bestimmt wird. Dieser Einfluss verliert jedoch mit Erreichen der Übergangstemperatur an Dominanz, bis schließlich der Effekt, hervorgerufen durch die Kristallausdehnung des Mangansulfids, die „Führung“ übernimmt.

5.5. Magneto-optische Untersuchungen

Mit der in dem vorherigen Kapitel entwickelten optischen Methode zur Sondierung der magnetischen Eigenschaften der Manganchalkogenide steht nun ein sehr sensitives Werkzeug zur Verfügung, das aufgrund der relativ hohen Quanteneffizienz der beobachteten Manganemission Untersuchungen bis hin zu wenigen magnetischen Momenten zulässt. Zusammen mit den epitaktisch hergestellten β -MnS Schichten verschiedener Dicken kann in diesem Abschnitt also der Frage nach der Entwicklung magnetischer Eigenschaften in niederen Dimensionen nachgegangen werden. Insbesondere interessiert dabei neben dem Einfluss der Dimensionalität auch die Antwort des Mangansulfidsystems auf ein externes Magnetfeld. Bevor jedoch dafür in Kapitel 5.5.2 konkret auf sogenannte magneto-optische Messungen an den β -MnS Filmen eingegangen wird, befasst sich der folgende Abschnitt mit einigen Konzepten der magnetischen Anisotropie bzw. der theoretischen Existenz einer langreichweitigen magnetischen Ordnung in niederdimensionalen Systemen, die zum Verständnis der Messungen in einem externen Magnetfeld (Kap. 5.5.2) beitragen.

5.5.1. Anisotropie

Wie eingangs erwähnt, besteht die Möglichkeit mit Hilfe der in Kapitel 5.1.2 eingeführten β -MnS Schichten temperaturabhängige Messungen an deren Lumineszenz durchzuführen, um Erkenntnisse über die magnetische Ordnung des Mangansulfids zu erhalten. Dabei wird analog zu den oben beschriebenen Untersuchungen bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm (2.33 eV) sowie in einem Temperaturbereich, der den Phasenübergang von einem antiferro- in einen paramagnetischen Zustand einschließt, die Manganlumineszenz spektral vermessen. Abbildung 5.28 a) auf Seite 86 zeigt exemplarisch die Spektren einer weiteren solchen Messung der Manganemission an dem 1.8 nm dicken MnS-Film. Dabei lassen diese Banden im Vergleich zu denen der 8.3 nm dicken MnS-Schicht (s. Abb. 5.21) einen analogen Trend mit der Temperatur erkennen. Zudem zeigen die Kennlinien $\Delta E = E(T = 10 \text{ K}) - E(T)$ der übrigen Filme, dargestellt in Abbildung 5.28 b), einen ähnlichen Verlauf in der Übergangsenergie, der interessanterweise mit abnehmender Probendicke eine höhere Phasenübergangstemperatur postuliert. Konkret verschiebt das Minimum dieser Kurven ausgehend von der 8.3 nm dicken Schicht von (82 ± 2) auf (97.1 ± 2) K bei der dünnen 1.8 nm dicken Probe. Komplettiert wird dieses Verhalten noch von den Messungen an den in MgS eingebetteten Systemen, deren Spektren in Abbildung 5.29 a) (s. Seite 87) exemplarisch von der Manganemission des 1 ML dicken MnS-Films repräsentiert werden. Dort zeigen die entsprechenden Linienpositionen der Manganemission (s. Abb. 5.28 b)) beider Proben (1 ML und 7×1 ML dicke MnS-Film) ein sehr breites Minimum zentriert bei (115 ± 5) K. Neben dieser Korrelation der Übergangstemperatur mit der Probendicke scheint auch ΔE_{Total} , d.h. die Amplitude der Energierelaxation des 3d-Systems in der antiferromagnetischen Phase, kleinere Werte hin zu den dünnsten MnS-Schichten anzunehmen, wobei diesbezüglich die Multifilmstruktur mit $\Delta E_{\text{Total}} = (29.3 \pm 2)$ meV im Vergleich zu dem Wert der 1.8 nm dicken MnS-Struktur die Rolle einer dickenäquivalenten Struktur von $7 \times 1 \text{ ML} \approx 2 \text{ nm}$ annimmt (s. Abb. 5.30), sodass auch hier eventuell, ähnlich wie bei den Messungen in

Kapitel 5.3.3, von einer Beteiligung der benachbarten MnS-Schichten ausgegangen werden kann.

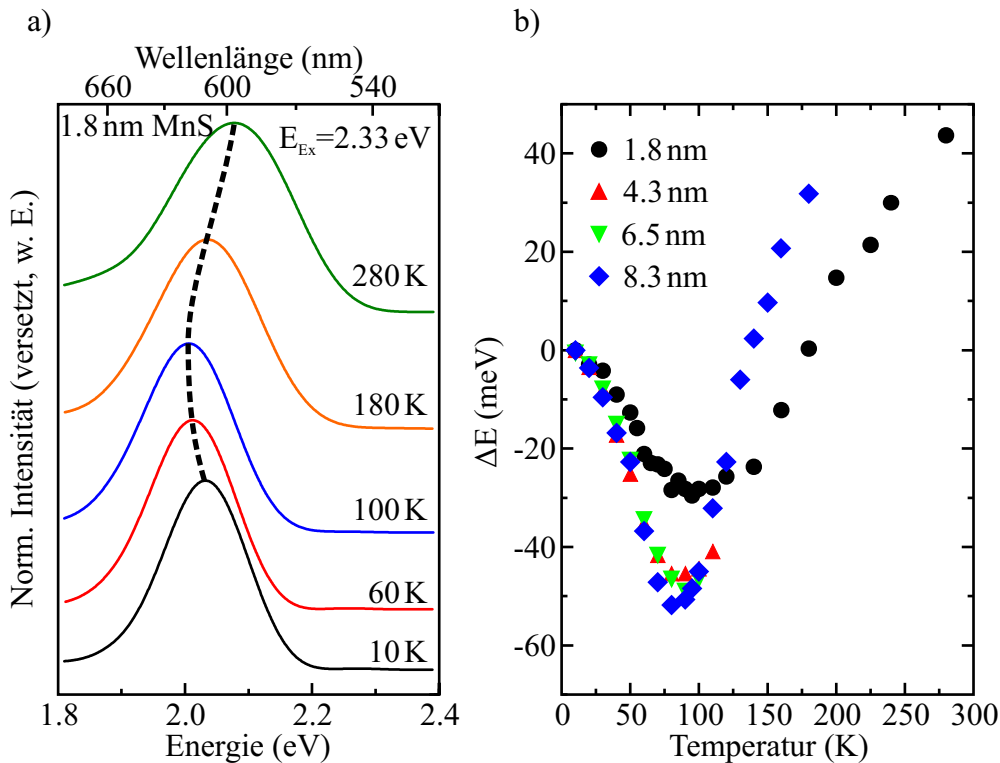


Abbildung 5.28.: a) Die temperaturabhängigen Messungen der Manganemission an den in ZnSe eingebetteten MnS-Filmen offenbart für alle Proben, hier exemplarische für die 1.8 nm Schicht dargestellt, den bekannten charakteristischen Verlauf der Lumineszenzposition mit der Temperatur. b) Die aus dieser Untersuchung extrahierte Temperaturevolution der einzelnen Filme zeigt dabei eine signifikante Zunahme der Übergangstemperatur mit abnehmender Schichtdicke.

Bemerkenswert ist jedoch die Tatsache, dass die Manganlumineszenz, ein eigentlich spin und paritätsverbotener Übergang, bis hin zu einer Monolage gemessen werden kann. Dem nicht genug, erlaubt diese Messung mit Hilfe einer Lichtverstärkenden CCD offensichtlich die Verfolgung einiger Banden bis hin zur Raumtemperatur. Dies ist zum einen durch die im Vergleich zu den dicken MnS-Filmen unterdrückte Diffusion der Anregungsenergie in den dünnen Strukturen (s. Kap. 5.3.3) und zum anderen in den relativ hohen Oszillatorstärken der Manganübergänge begründet. Dafür konnte D. R. Huffmann am Beispiel von MnO entsprechende Werte von 10^{-3} bis 10^{-4} ermitteln [105]. Bei dieser Bestimmung zeigte sich zudem, dass bis zur Phasenübergangstemperatur ein Anstieg der Oszillatorstärke in dem entsprechenden Material auftritt, der in der paramagnetischen Phase sättigt. Eine solch gleichbleibend hohe Übergangswahrscheinlichkeit liefert damit auch den Grund für die Messbarkeit der Manganlumineszenz bis zu 280 K, die jedoch, wie in Kapitel 5.3.3 mit Hilfe zeitaufgelöster Messungen (Abb. 5.20) gezeigt werden konnte, aufgrund eines zunehmend effektiveren Transfers zu strahlungslosen Zentren unterdrückt wird. Auftretende leichte Unterschiede in der Intensität der 3d-Emission, insbesondere die der 4.3 nm und 6.5 nm dicken MnS-Schicht, finden somit

ihre Begründung in einer minimal geänderten Elektron-Phonon-Kopplung.

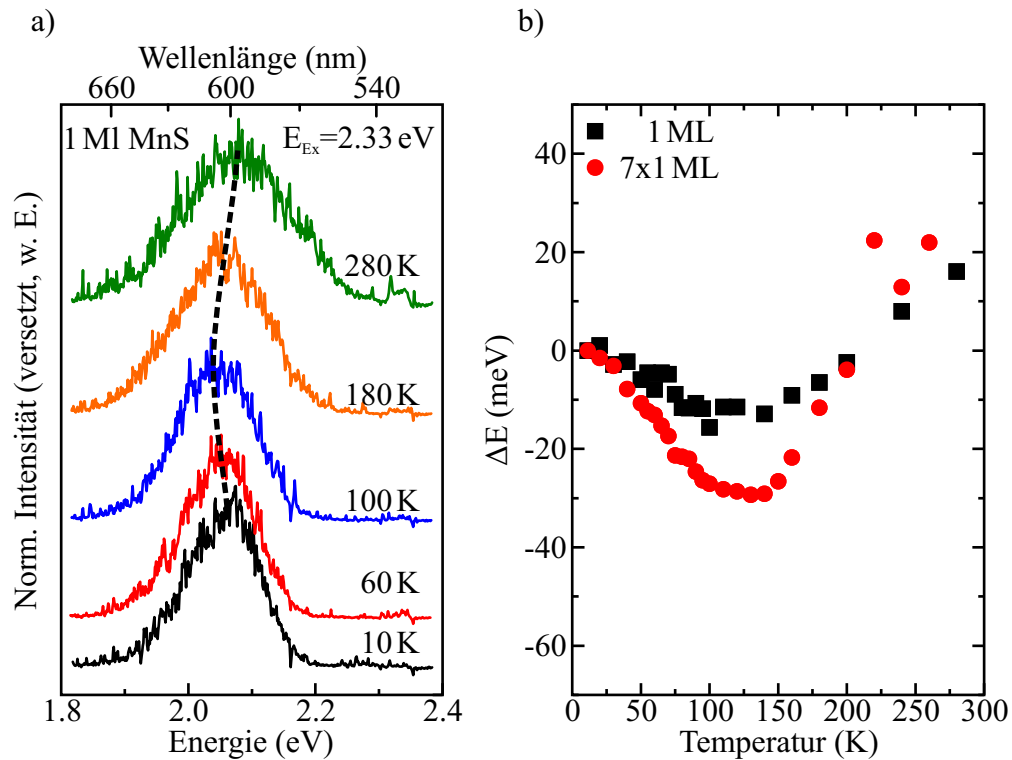


Abbildung 5.29.: a) Erstaunlicherweise kann bei den in MgS eingebetteten Systemen die Manganlumineszenz der 1 ML dicken MnS-Schicht bis zur Raumtemperatur vermessen werden. b) Der dabei auftretende Verlauf der energetischen Lage mit der Temperatur dieser sowie der $7 \times 1 \text{ ML}$ dicken Struktur offenbart für beide Kurven ein Minimum bei $(115 \pm 5) \text{ K}$.

Die zusätzlich bei den Messungen in Abbildung 5.28 und 5.29 auftretenden Unterschiede der Blauverschiebung der Manganlumineszenz jenseits des Phasenübergangs, kann durch die veränderten mechanischen Effekte in den dünnen Schichten erklärt werden. So ist es beispielsweise denkbar, dass im Vergleich zu den dicken Filmen in den dünnen MnS-Lagen die Gitterkonstantenänderung des Puffermaterials eine weniger untergeordnete Rolle spielt, sodass im Endeffekt die in Kapitel 5.4.2 aufgeführte minimale Gitterausdehnung des ZnSe für die beobachtete Reduzierung der Blauverschiebung bis hin zu der dünnsten Schicht sorgt.

Die oben beschriebenen Messungen, deren Daten noch einmal in Abbildung 5.30 (s. Seite 88) zusammengefasst sind, offenbaren insbesondere für die dünnsten MnS-Schichten, d.h. für zweidimensionale Systeme, eine langreichweitige magnetische Ordnung, deren Phasenübergangstemperatur im Vergleich zu den dicken MnS-Proben sogar größer ist. Dieser Sachverhalt steht jedoch im Widerspruch zu der Theorie von N. D. Mermin und H. Wagner [7]. Dort konnte mit einer exakten Rechnung gezeigt werden, dass in isotropen Heisenberg-Spinytellen, für die MnS als ideales Modellsystem gilt, keine langreichweitige Ordnung in einer bzw. zwei Dimensionen etabliert werden kann. Neben diesen isotropen Heisenbergmaterialien, die im Wesentlichen identische magnetische Kopplungen $\mathcal{J}_x = \mathcal{J}_y = \mathcal{J}_z = \mathcal{J}$ aufweisen, können jedoch ausgehend von dem

Heisenberg-Hamilton-Operator

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} \mathcal{J}_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (5.23)$$

noch weitere Theorien, die einen eventuellen zweidimensionalen Charakter mit einschließen, aufgestellt werden.

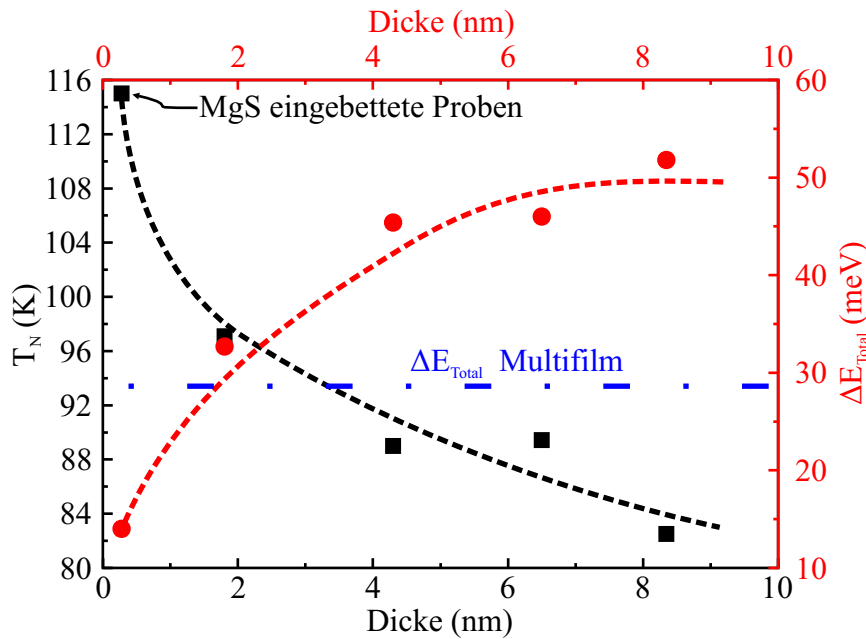


Abbildung 5.30.: Die Phasenübergangstemperaturen T_N der β -MnS Filme zeigen eine Abnahme mit steigender Schichtdicke bis zu einem Sättigungswert für die dickste Probe (8.3 nm). Dies wird durch die Zunahme einer dimensionsbedingten magnetischen Anisotropie verursacht, wobei dabei die 8.3 nm dicke MnS-Schicht die Rolle eines verspannten dreidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten annimmt. Die gleichzeitige Erhöhung von ΔE_{Total} mit ansteigender Schichtdicke spiegelt die Anzahl der beteiligten benachbarten magnetischen Momente wider. ΔE_{Total} des Multifilms (7×1 ML), angedeutet durch eine Linie, entspricht dabei eher einer dickenäquivalenten Probe von 7×1 ML ≈ 2 nm, sodass in diesem Zusammenhang eventuell von einer Zwischenschichtkopplung gesprochen werden kann, bei der allerdings die Phasenübergangstemperatur im Vergleich zu der Monolage nicht beeinflusst wird.

Bei der folgenden Betrachtung darf man jedoch nicht vergessen, dass bei dem Hamilton-Operator in Gleichung (5.23) zwischen zwei Dimensionalitäten, die des Gitters und die des Spinsystems, unterschieden werden muss. Während das isotrope Heisenberg-Modell ein dreidimensionales Spinsystem beschreibt, beschränkt sich beispielsweise das ferromagnetische Ising-Modell mit $\mathcal{J}_x = \mathcal{J}_y = 0$ sowie \mathcal{J}_z nur auf eine mögliche Ausrichtung der magnetischen Momente. Für ein solches System konnte L. Onsager [6] zeigen, dass dieses eine langreichweitige Ordnung in zwei aber nicht in einer Dimension ausbildet. Das sogenannte dreidimensionale Spinsystem des XY-Modells, bei dem nur eine magnetische Kopplung $\mathcal{J}_x = \mathcal{J}_y$; $\mathcal{J}_z = 0$ in der XY-Ebene zugelassen wird, zeigt nach J.

M. Kosterlitz und D. J. Thouless [106] zwar keine langreichweitige Ordnung in zweidimensionalen Systemen, jedoch treten dort Spinvortizes bzw. Antivortizes auf. Alle diese relativ prominenten Modelle liefern also keine ausreichende Erklärung für den beobachteten Phasenübergang der dünnsten MnS-Schichten, geschweige denn für deren erhöhte Néel-Temperatur. Da es sich allerdings bei den entsprechenden theoretischen Ansätzen nur um Grenzfälle handelt, verlieren diese durch störende Einflüsse in den Proben schnell ihre Gültigkeit. So konnte beispielsweise F. J. A. den Broeder et. al. [107] an Co/Pd Multifilmen zeigen, dass der zweidimensionale Charakter dieser aufgrund der Symmetriebrechung an den Grenzflächen zu der Existenz einer magnetischen Anisotropie führt. Im Wesentlichen versteht man unter dieser die bevorzugte Ausrichtung der Magnetisierung entlang einer kristallinen Achse bzw. Ebene („leichte Achse/Ebene“), ausgelöst durch einen energetischen Vorteil. Formal liefert also die Anisotropie einen weiteren Beitrag

$$\hat{H}_A = - \sum_{i,j} \vec{S}_i \overleftrightarrow{\mathcal{K}}_{ij} \vec{S}_j \quad (5.24)$$

zu dem Heisenberg-Hamilton-Operator in Gleichung (5.23), was dazu führt, dass die Phasenübergangstemperatur neben \mathcal{J} auch von der Kopplung $\overleftrightarrow{\mathcal{K}}$ abhängt. Übertragen auf die vorliegenden MnS-Proben bedeutet dies, dass offensichtlich die magnetische Anisotropie für den beobachteten Anstieg der Néel-Temperatur sorgt. Konkret postuliert der beobachtete Verlauf in Abbildung 5.30, der beginnend bei der 1 ML (0.28 nm) dicken MnS-Schicht eine starke Abnahme der Übergangstemperatur bis zu einer Sättigung hin zur 8.3 nm dicken Lage erkennen lässt, eine dimensionsbedingte Zunahme der Anisotropie, wobei die dickste Probe die Rolle eines verspannten dreidimensionalen Heisenberg-Materials ohne entsprechende Einflüsse annimmt. Die gleichzeitige Zunahme von ΔE_{Total} spiegelt dabei die Anzahl der beteiligten magnetischen Nachbarmomente wider, welche proportional zur Materialdicke ist.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Messungen, kann man nun aber noch keine eindeutige Aussage über die Art der Anisotropie treffen. Hierfür wird in Kapitel 5.5.2 auf Untersuchungen der Temperaturentwicklung der Manganemission in einem externen Magnetfeld zurückgegriffen. Zunächst werden jedoch im Folgenden noch einige Vorüberlegung bezüglich der Mechanismen getätigt, die eine solche bevorzugte Ausrichtung der magnetischen Momente begünstigen. Die genaue Form von Gleichung (5.24) hängt von vielen Faktoren, wie zum Beispiel der Symmetrie des magnetischen Gitters (Kristallanisotropie) oder auch der Form des magnetischen Materials (Form-Anisotropie), ab [108]. Nahe liegend ist daher die Tatsache, dass die magnetische Anisotropie in kristallinen Festkörpern eng mit einer vorherrschenden wachstumsbedingten Kristallanisotropie verknüpft ist. Eine einfache Kopplung des Spins an die Kristallrichtung R findet man beispielsweise schon in der Dipol-Dipol- (s. Gln. (5.2)) oder auch in der Spin-Bahn-Wechselwirkung

$$\hat{H} = -\lambda \sum_{i,j} \vec{L}_i \cdot \vec{S}_j \propto \frac{1}{R} \frac{dV}{dR} \sum_{i,j} \vec{L}_i \cdot \vec{S}_j \quad (5.25)$$

mit der entsprechenden Kopplung λ . Diese als Verursacher der magnetischen Anisotropie bekannten Kristalleinflüsse [109] beschreiben das Problem jedoch nicht komplett, da eine Vielzahl an weiteren Beiträgen, die zum Teil noch unverstanden sind, auftreten können. Aus diesem Grund klassifiziert man die magnetische Anisotropie in verschiedenen

Typen, von denen im Folgenden die sogenannte Zwischenschichtkopplung, die Ising-Typ sowie die XY-Typ Anisotropie näher betrachtet werden. Bei der Zwischenschichtkopplung handelt es sich um eine Kopplung verschiedener magnetischer Lagen, die wie bei der vorliegenden Multifilmstruktur (7×1 ML) von dünnen „Spacern“ getrennt sind. Voraussetzung für die Etablierung einer solchen Kopplung ist dabei natürlich eine ausreichend dünne Zwischenschicht von wenigen Nanometern. In den beiden anderen Typen hingegen findet man jeweils eine energetisch bevorzugte Ausrichtung der magnetischen Momente entlang einer Achse bzw. in einer Ebene. Dafür kann im Wesentlichen die Gleichung (5.24) in

$$\hat{H}_D = -\mathcal{D} \sum_i S_{iz}^2 \quad (5.26)$$

umgeschrieben werden. Ist in diesem Zusammenhang \mathcal{D} wie \mathcal{J} aus dem Heisenberg-Operator (s. Gln. (5.23)) negativ, liegt die leichte Achse parallel zur z-Richtung und man spricht von einer Ising-Typ Anisotropie, während für $\mathcal{D} > 0$ eine Ausrichtung der magnetischen Momente in der XY-Ebene begünstigt wird und damit einem XY-Modell ähnelt. Natürlich kann man in Gleichung (5.26) die Spinkomponente S_{iz} auch durch S_{ix} oder S_{iy} ersetzen, sodass bei einer negativen Kopplungskonstante \mathcal{D} die bevorzugte Ausrichtung der magnetischen Momente in der Ebene liegt.

5.5.2. Das Phasendiagramm

Im vorherigen Abschnitt wurde deutlich, dass bei den vorliegenden β -MnS Schichtsystemen eine Anisotropie vorliegen muss, die mit abnehmender Schichtdicke an Dominanz gewinnt und dadurch für eine Erhöhung der Néel-Temperatur sorgt. Offenbar kann durch diesen Mechanismus sogar im Zusammenspiel mit der reduzierten Verspannung der in MgS eingebetteten Schichten die bekannte bulk Phasenübergangstemperatur überschritten werden. Eine solche temperaturabhängige Untersuchung der Manganlumineszenz für verschiedene Probendicken, wie sie in Kapitel 5.5.1 durchgeführt wurde, erlaubt jedoch keine konkrete Aussage über die Art der Anisotropie, d.h. über die Ausrichtung der Magnetisierung, in den entsprechenden Materialien. Um diese zu adressieren, muss neben der Temperatur auch noch ein externes Magnetfeld angelegt werden. Dafür steht der in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Aufbau zur Verfügung, der aufgrund des Kryostaten mit integrierten supraleitenden Magnetspulen eine temperaturabhängige Messung der Manganemission in externen Feldern von 0 bis 7 T erlaubt. Zudem kann bei diesem Experiment das Magnetfeld im Vergleich zur Wachstums- bzw. Beobachtungsrichtung „z“ der Proben in verschiedene Geometrien angelegt werden. Im Folgenden wird ein B-Feld parallel zur z-Achse als Faraday- und senkrecht dazu als Voigt-Geometrie bezeichnet. Mit Blick auf die Daten in Abbildung 5.30 scheint zunächst die 8.3 nm dicke MnS-Schicht, als ein Vertreter eines dreidimensionalen Antiferromagneten, ein interessanter Kandidat für eine magnetfeldabhängige Untersuchung zu sein. In Abbildung 5.31 ist die Energieverschiebung $\Delta E = E(T = 10 \text{ K}) - E(T)$ der Manganemission dieser Probe für verschiedene Magnetfelder in Faraday sowie in Voigt-Geometrie dargestellt. Bei den dort gezeigten Daten, die bei einer Anregungswellenlänge von 454.5 nm ($E_{\text{Ex}} = 2.73 \text{ eV}$) aufgenommen wurden, ist jedoch im Rahmen der Messunsicherheit von $\Delta T_N = \pm 2 \text{ K}$ kein Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf den Phasenübergang zu beob-

achten.

Ein weiterer vielversprechender Kandidat für eine Bestimmung der Anisotropie ist die 1.8 nm dicke MnS-Schicht, da zum einen deren Manganemission im Gegensatz zu der Lumineszenz des dünnsten Films eine ausreichende Signalstärke für die Detektion mit einer herkömmlichen CCD liefert und zum anderen bei dieser Probe ein eindeutiger zweidimensionaler Charakter vorliegt.

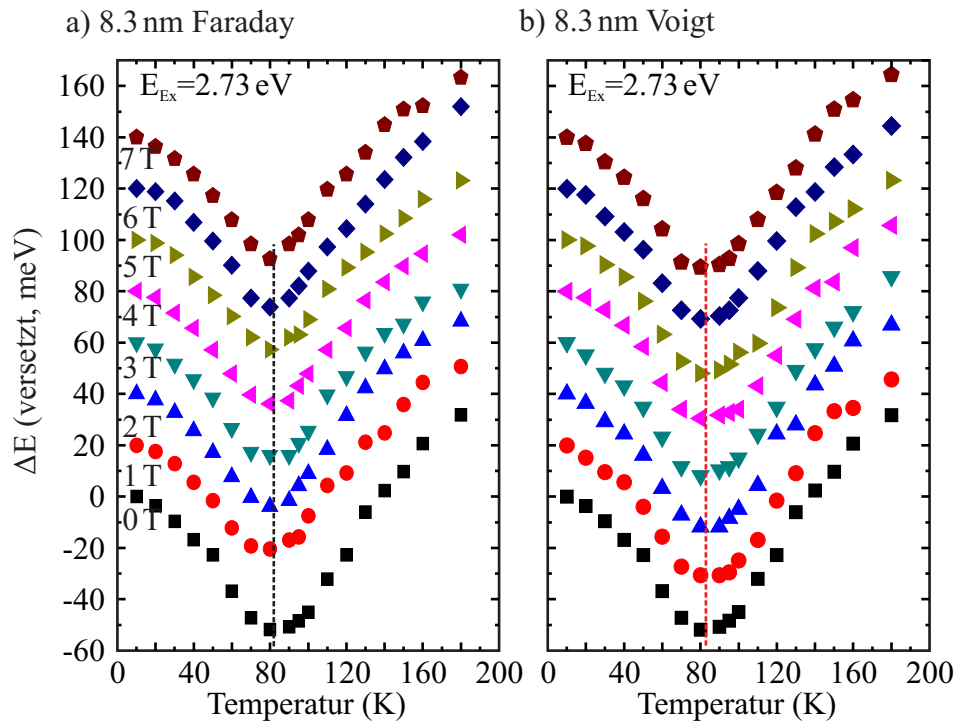


Abbildung 5.31.: Die magnetfeldabhängigen Messungen der Temperaturevolution $\Delta E = \Delta E(T = 10 \text{ K}) - \Delta E(T)$ des Manganspektrums einer 8.3 nm dicken MnS-Schicht offenbart sowohl in a) Faraday- also auch in b) Voigt-Geometrie keinen Einfluss des äußeren Magnetfeldes auf den para- zu antiferromagnetischen Phasenübergang.

Im Vergleich zu den Ergebnissen der Untersuchungen an der 8.3 nm dicke Schicht verhält sich die Manganlumineszenz des 1.8 nm dicken MnS-Films, wie Abbildung 5.32 auf Seite 92 entnommen werden kann, in der Tat anders. Konkret kann dort für ein parallel zur Wachstumsrichtung (Faraday-Geometrie, Abb. 5.32 a)) angelegtes Magnetfeld eine Abnahme der Néel-Temperatur bis 2 T festgestellt werden. Nach diesem charakteristischen Feld steigt die Phasenübergangstemperatur bis zu einem bestimmten Punkt an, um danach wieder abzunehmen. In Voigt-Geometrie, d.h. für ein Magnetfeld senkrecht zur Wachstumsrichtung (Abb. 5.32 b)), hingegen nimmt die Übergangstemperatur bis 2 T zu und fällt danach für höhere Magnetfeldstärken wieder ab.

Das oben beschriebene Verhalten ist noch einmal in Abbildung 5.33 (s. Seite 93) zusammengefasst, wobei dort die Néel-Temperatur respektive die Variation der Minima als Funktion des externen Magnetfeldes dargestellt ist. Da die Messungen in Voigt- bzw. in Faraday-Geometrie an der 8.3 nm dicken MnS-Schicht keinen erkennbaren Trend der Übergangstemperaturen liefert, ist dort aus Übersichtsgründen lediglich der Mittelwert,

gebildet aus den Werten der verschiedenen Magnetfeldausrichtungen, dargestellt. Die Illustration der Daten macht für $B = 0$ T erneut den Unterschied der Übergangstemperaturen zwischen den beiden MnS-Schichten deutlich, der einzig und allein anisotropiebedingt ist. Während also die magnetische Phase der 8.3 nm dicken Struktur aufgrund ihrer Rolle als dreidimensionaler isotroper Heisenberg-Antiferromagnet unberührt von den relativ kleinen externen Magnetfeldern bleibt, erinnert der ungewöhnliche Verlauf der Übergangstemperaturen des 1.8 nm dicken Films in Abbildung 5.33 an ein Phasendiagramm, das bereits von verschiedenen Autoren an sogenannten quasi zweidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten beobachtet wurde [4, 5, 8, 9].

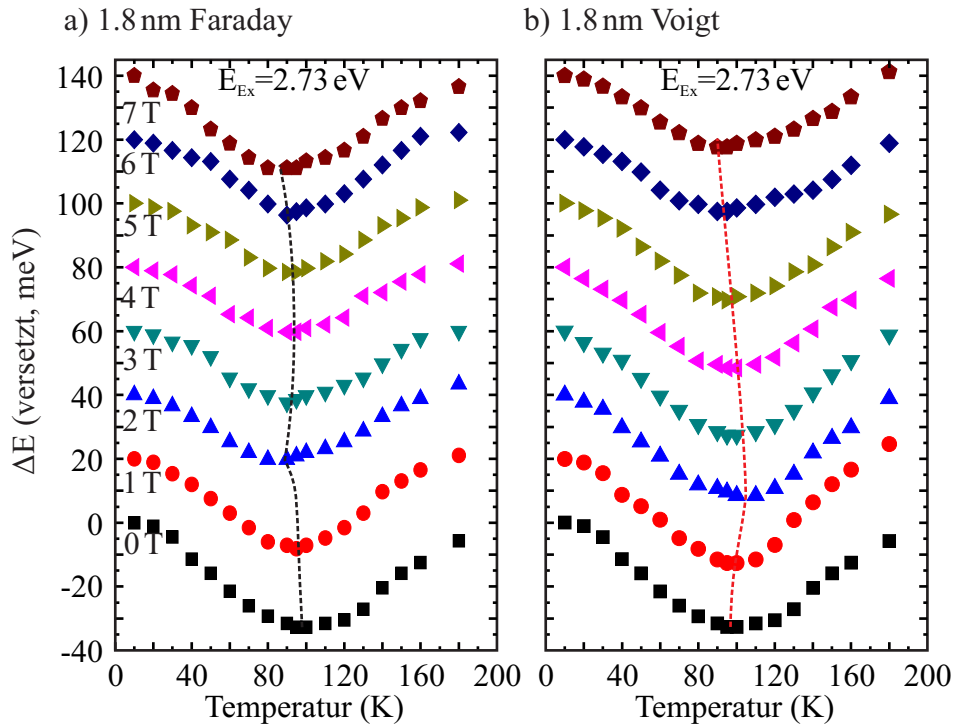


Abbildung 5.32.: Im Vergleich zu den Daten der 8.3 nm-Schicht zeigt die magnetfeldabhängige Messung an der 1.8 nm dicken Struktur in a) Faraday-Richtung eine Abnahme der Néel-Temperatur bis 2 T. Nach diesem charakteristischen Feld steigt die Phasenübergangstemperatur bis zu einem bestimmten Wert an, um danach wieder abzunehmen. b) In Voigt-Geometrie also senkrecht zur Wachstumsrichtung hingegen fällt eine Zunahme der Phasenübergangstemperatur bis 2 T und eine darauf folgende Abnahme dieser auf.

Bei allen den dabei untersuchten Proben handelte es sich um Heisenberg-Spinsysteme mit einer leichten Anisotropie. Unter den in diesem Zusammenhang untersuchten Strukturen stellen insbesondere, wie im Folgenden deutlich werden wird, die Materialien mit einer uniaxialen Form der Anisotropie eine interessante Gruppe dar. Zur Beschreibung eines solchen Systems kann man im Hinblick auf das Phasendiagramm in Abbildung 5.33 in einfacher Weise den isotropen Heisenberg-Hamilton-Operator in der Form

$$\hat{H} = -\mathcal{J} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \sum_k \left(\mathcal{D}_z S_{kz}^2 + g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}_k \right) \quad (5.27)$$

erweitern, wobei dabei für die antiferromagnetische Kopplung $\mathcal{J} < 0$ und ebenso für die eingesetzte Ising-Typ Anisotropie $\mathcal{D}_z < 0$ gilt.

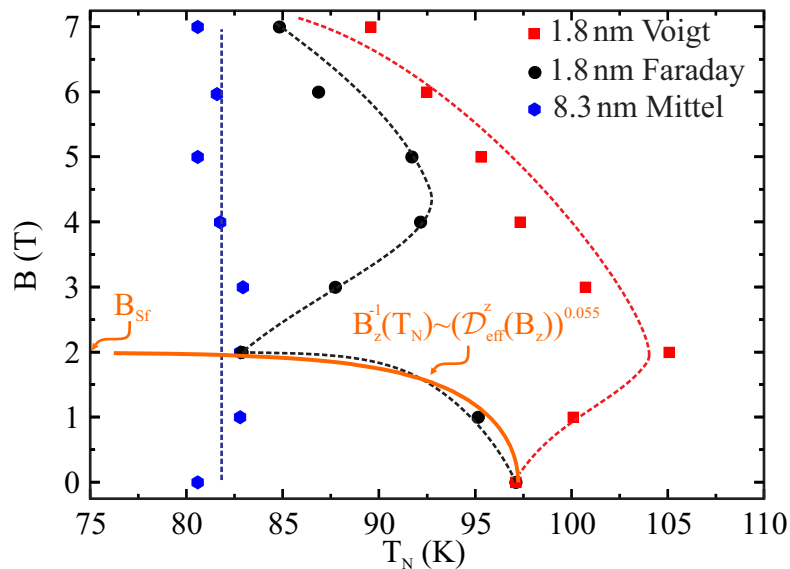


Abbildung 5.33.: Die Variation der Minima bzw. der Néel-Temperatur als Funktion des externen Magnetfeldes der 8.3 nm bzw. 1.8 nm dicken MnS-Schicht offenbart bei $B = 0$ T erneut den anisotropiebedingten Unterschied in der Übergangstemperatur der beiden Proben. Da die Messungen an dem 8.3 nm dicken Film aufgrund dessen dreidimensionalen Charakters keinen Einfluss des externen Magnetfeldes erkennen lassen, sind für diese Probe nur die Mittelwerte, gebildet aus den Faraday- bzw. Voigt-Untersuchungen, dargestellt. Die Daten der 1.8 nm MnS-Struktur zeigen jedoch eine Art Phasendiagramm, bei dem in Faraday-Geometrie, d.h. für ein Magnetfeld parallel zur Probenwachstumsrichtung, zwei Phasengrenzen auftreten. Eine Messung in Voigt-Geometrie offenbart lediglich nur eine Phase, die allerdings für kleine Magnetfelder eine steigende Übergangstemperatur besitzt. Ein solcher Trend ist typisch für ein zweidimensionales Heisenberg-System mit einer schwachen Ising-Typ Anisotropie entlang der z -Achse, sprich der Wachstumsrichtung. In diesem Zusammenhang sorgt die Kompensation der Anisotropieenergie durch die ansteigende Zeeman-Energie in Faraday-Geometrie für das Auftreten einer Spin-Flop-Phase (Sf), während in Voigt-Geometrie das externe Magnetfeld für eine effektive Erhöhung des Anisotropiefeldes und damit der Übergangstemperatur sorgt. Mit anderen Worten ist also das externe Magnetfeld für eine Änderung der vorherrschenden Anisotropie verantwortlich, die in einer effektiven Konstante $\mathcal{D}_{eff}^z(B)$ zusammengefasst werden kann [110, 111]. Für eine Anisotropiekonstante $\mathcal{D}_z = 21.5$ K gelingt sogar eine Teilanpassung an die Spin-Flop-Phasengrenze (durchgezogene Linie).

Gleichung (5.27) beschreibt also ein System mit einer bevorzugten Ausrichtung der Magnetisierung entlang der z -Achse, d.h. im Fall des Mangansulfids entlang der Wachstumsrichtung, bei dem durch ein externes Magnetfeld \vec{B} zusätzlich noch die Zeeman-Energie eingebracht wird. Ein solches System wurde bereits mehrfach theoretisch be-

handelt [110–113]. Unter diesen Theorien sticht insbesondere der Ansatz von H. J. M. de Groot et. al. [110, 111] hervor, der im Wesentlichen auf das Zusammenspiel der Zeeman- sowie der Anisotropieenergie eingeht. Konkret wird dabei der Hamilton-Operator aus Gleichung (5.27) auf den Ausdruck

$$\hat{H}_{\text{eff}} = -\mathcal{J} \sum_{i,j} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mathcal{D}_{\text{eff}}^z(B) \sum_k S_{kz}^2 \quad (5.28)$$

reduziert. Um die in diesem effektiven Hamilton-Operator auftretende Größe $\mathcal{D}_{\text{eff}}^z(B)$ zu verstehen, die offensichtlich den Zeeman-Anteil in sich vereint, können die Betrachtungen aus Kapitel 2.2.2 herangezogen werden. Dort wurde angedeutet, dass in der geordneten magnetischen Phase eines Antiferromagneten ein Unterschied in der Suszeptibilität für die Richtung des externen Magnetfeldes besteht. Während ein Magnetfeld senkrecht zu den ausgerichteten magnetischen Momenten eine kontinuierliche Anpassung der Magnetisierung verursacht, sorgt ein parallel ausgerichtetes B-Feld ab einem charakteristischen Wert B_{Sf} für einen verkanteten Spin-Flop-Zustand der Momente. H. J. M. de Groot et. al. [111] hat daher für ein homogenes Magnetfeld B_z entlang der Anisotropieachse „z“ („leichte“-Achse) in Abhängigkeit der verschiedenen Suszeptibilitäten χ_{\perp} und χ_{\parallel} für den Betrag des Zeeman-Anteils den Ausdruck

$$E_Z = \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})B_z^2 \quad (5.29)$$

berechnet, der zusammen mit der Größe \mathcal{D}_z für die effektive Anisotropiekonstante in Gleichung (5.28)

$$\mathcal{D}_{\text{eff}}^z(B_z) = \mathcal{D}_z - \frac{1}{2}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel})B_z^2 \quad (5.30)$$

liefert. Da in diesem Zusammenhang offensichtlich dem Übergang zur Spin-Flop-Phase der magnetischen Momente eine Überkompensation der Anisotropieenergie durch den zunehmenden Zeeman-Anteil zugrunde liegt, muss Gleichung (5.30) bei $B_z = B_{\text{Sf}}$ ihr Vorzeichen ändern. Damit kann Gleichung (5.30) mit Hilfe des Spin-Flop-Feldes B_{Sf} in der Form

$$\mathcal{D}_{\text{eff}}^z(B_z) = \mathcal{D}_z \left(1 - \frac{B_z^2}{B_{\text{Sf}}^2} \right) \quad (5.31)$$

dargestellt werden [111]. Mit anderen Worten sorgt also ein steigendes externes Magnetfeld parallel zu der Anisotropie-, sprich der z-Achse, für einen Übergang der Anisotropie von einem Ising- zu einem planaren XY-Typ. Übertragen auf die 1.8 nm dicke MnS-Schicht kennzeichnet daher der in Abbildung 5.33 beobachtete Abfall der Néel-Temperatur bis 2 T in Faraday-Geometrie die Phasengrenze zwischen dem antiferromagnetischen und einem Spin-Flop-Zustand mit dem charakteristischen Magnetfeld $B_{\text{Sf}} = 2 \text{ T}$. Der darauf folgende Anstieg bis zu einem gewissen Magnetfeld, bei dem die magnetische Sättigung dominiert, wird durch den zunehmenden planaren Charakter des Heisenberg-Systems bestimmt. Für ein Magnetfeld senkrecht zu der Wachstumsrichtung, also senkrecht zu der bevorzugten Ausrichtung der Magnetisierung, hingegen tritt keine Spin-Flop-Phase auf, sodass die vorherrschende Ising-Typ Anisotropie für jegliche Felder beibehalten wird. Aus diesem Grund gilt dort mit den Feldern B_x bzw. B_y

in ähnlicher Weise wie in Gleichung (5.31) für die effektive Anisotropiekonstante

$$\mathcal{D}_{\text{eff}}^z(B_{x,y}) = \mathcal{D}_z \left(1 + \frac{B_{x,y}^2}{B_{\text{Sf}}^2} \right). \quad (5.32)$$

Damit konnte H. J. M. de Groot et. al. [111] zeigen, dass für entsprechend kleine externe Magnetfelder $\mathcal{D}_{\text{eff}}^z$ und damit die Néel-Temperatur, wie in der Abbildung 5.33 für die Messungen in Voigt-Geometrie erkennbar, im Wesentlichen durch den Zeeman-Anteil erhöht wird, bis erneut die magnetische Sättigung einsetzt. Zusammenfassend ist also das externe Magnetfeld für die effektive Änderung der uniaxialen Anisotropie der 1.8 nm dicken MnS-Probe verantwortlich, was letztendlich zu dem in Abbildung 5.33 beobachteten Phasendiagramm führt. Da dort für ein senkrecht zur Probenoberfläche angelegtes externes Magnetfeld (B_z , Faraday-Geometrie) eindeutig zwei Phasengrenzen zu erkennen sind, welche einem antiferromagnetischen bzw. Spin-Flop-Zustand zugeordnet werden können, kann von einer Anisotropie entlang der z -Achse, sprich der Wachstumsrichtung des Probensystems ausgegangen werden. Diese Ising-Typ Anisotropie ist damit im Zusammenspiel mit einem Magnetfeld senkrecht zu der bevorzugten Ausrichtung der magnetischen Momente (hier Voigt-Geometrie) für eine Erhöhung der Néel-Temperatur verantwortlich. Voraussetzung für diesen Mechanismus sind jedoch ausreichend kleine externe Magnetfelder, die laut H. J. M. de Groot et. al. [111] weit unter dem antiferromagnetischen Austauschfeld

$$B_e = \frac{2z|\mathcal{J}_{\text{nn}}|S}{g\mu_B} \quad (5.33)$$

liegen müssen, wobei dort nur z interagierende Nachbarn berücksichtigt werden. Da allerdings Gleichung (5.33) für das vorliegenden Probensystem mit $z = 4$, $g = 2$, $\mathcal{J}_{\text{nn}} = -10.5 \text{ K}$ sowie $S = 5/2$ den Wert 156 T annimmt, kann bei den verwendeten Feldstärken bis 7 T die obige Theorie als gültig angenommen werden. Die Kenntnis des Austauschfeldes B_e erlaubt zudem noch über den Ausdruck

$$B_{\text{Sf}} = (2B_e B_{\text{Az}} - B_{\text{Az}}^2)^{1/2} \quad (5.34)$$

mit

$$B_{\text{Az}} = \frac{2\mathcal{D}_z}{g\mu_B S}, \quad (5.35)$$

Aussagen über die Größe der vorherrschenden Anisotropie \mathcal{D}_z in der 1.8 nm dicken Schicht zu treffen, da dieser im Wesentlichen das Anisotropie- (B_{Az}), das Austausch- (B_e) sowie das Spin-Flop-Feld (B_{Sf}) in Korrelation setzt [111]. Ausgehend von dem Magnetfeld $B_{\text{Sf}} = 2 \text{ T}$, das durch den in Faraday-Geometrie beobachteten Abfall der Néel-Temperatur bis 2 T (s. Abb. 5.33) bestimmt ist, liefern diese Gleichungen für die Anisotropiekonstante \mathcal{D}_z den Wert 21.5 mK.

Abschließend werden im Folgenden noch die Daten der Faraday-Geometrie in Abbildung 5.33 insbesondere die der Phasengrenze bis 2 T, welche einen Übergang zwischen einem Ising- und einem planaren Antiferromagneten charakterisiert, modelliert. Dafür kann auf Ergebnisse aus früheren Monte-Carlo Rechnungen an anisotropen Systemen

zurückgegriffen werden. So zeigte beispielsweise K. Binder et al. [114] dass die Phasenübergangstemperatur eines solchen magnetischen Übergangs in Anlehnung an die bekannten kritischen Exponenten bzw. an das Skalengesetz im Wesentlichen einem $(\mathcal{D}_z)^n$ -Trend folgt. Übertragen auf das von H. J. M. de Groot et. al. [111] entwickelte Konzept in Gleichung (5.28) führt dies zu dem Ausdruck

$$T_n(\mathcal{D}_{\text{eff}}^z(B_z)) \propto \mathcal{D}_{\text{eff}}^z(B_z)^n = \left(\mathcal{D}_z \cdot \left(1 - \frac{B_z^2}{B_{\text{Sf}}^2} \right) \right)^n. \quad (5.36)$$

Mit dem bekannten Wert $\mathcal{D}_z = 21.5 \text{ mK}$ erlaubt diese Gleichung daher eine Teilanpassung an das Phasendiagramm in Abbildung 5.30, die dort für $n = 0.055 \pm 0.05$ dargestellt ist (durchgezogene Kurve). Der dabei auftretende kleine Exponent n sorgt für eine starke Abhängigkeit der Phasenübergangstemperatur $T_n(\mathcal{D}_{\text{eff}}^z)$ für Magnetfelder nahe dem Spin-Flop-Feld (B_{Sf}) [110].

5.6. Magnetische Untersuchungen

Die optischen Untersuchungen der vorangegangenen Kapitel insbesondere die temperaturabhängige Messung der Manganemission entpuppte sich als ein effektives Werkzeug zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften des Mangansulfids bis hin zu zweidimensionalen Strukturen, bei denen ein Einfluss der magnetischen Anisotropie attestiert werden konnte. Im folgenden Abschnitt werden abschließend ergänzend noch einige Ergebnisse rein magnetischer Messungen diskutiert, die mit Hilfe des SQUID-Magnetometers (Kap. 5.6.1) sowie Elektronenspinresonanztechniken (Kap. 5.6.2) gewonnen wurden.

5.6.1. SQUID-Messungen

Die Messung der Magnetisierung bzw. der Suszeptibilität mit Hilfe des SQUID-Magnetometers, welches in Kapitel 4.2.1 vorgestellt wurde, stellt grundsätzlich ein sehr empfindliches Werkzeug zur Untersuchung magnetischer Phasenübergänge dar, da bei dieser Technik aufgrund der Messspulengeometrie im Wesentlichen die Änderung der Magnetisierung bestimmt wird. Mit der Anlage des Lehrstuhls für Experimentalphysik V der Universität Augsburg („Quantum Design MPMS-XL5“) kann so beispielsweise ein sehr kleines Signal bis zu 10^{-6} emu (emu:electro-magnetic unit) detektiert werden. Im Hinblick auf die Untersuchungen in Kapitel 5.5.2 werden im Folgenden ergänzend Ergebnisse von SQUID-Messungen an der 8.3 nm sowie 1.8 nm dicken MnS-Proben präsentiert. Dafür ist zur ersten Orientierung in Abbildung 5.34 exemplarisch eine Hysteresekurve des 8.3 nm dicken Films dargestellt. Bei dieser Illustration der Magnetisierung in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes von -5 bis 5 T, die bei 10 K aufgenommen wurde, erkennt man zunächst einen starken diamagnetischen Beitrag, der sich, wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, durch die negative Steigung der Kurve bemerkbar macht. Ausgehend von der bekannten Probenstruktur (s. Kap. 5.1.2) kann ein solcher Verlauf dem diamagnetischen Substrat GaAs bzw. dem Puffermaterial ZnSe zugeordnet werden.

Die Tatsache, dass der dominante diamagnetische Beitrag jegliche weitere magnetische Komponente überlagert, bringt das verwendete SQUID-Magnetometer schnell an seine Auflösungsgrenze. Jedoch kann man bei sehr genauem Hinsehen in einem kleinen Bereich von ± 0.5 T eine leichte Abweichung von dem linearen Verlauf der Kurve beobachten. Diese kleine Diskrepanz, die eventuell dem antiferromagnetischen Zustand zuzuschreiben ist, wird zum Anlass genommen die eigentliche Änderung der Magnetisierung des Mangansulfids mit der Temperatur zu bestimmen. Im Gegensatz zu den optischen Verfahren wird eine solche Messung jedoch nicht ohne ein externes Magnetfeld durchgeführt, da die SQUID-Anlage prinzipiell mit Hilfe von induzierten Signalen arbeitet.

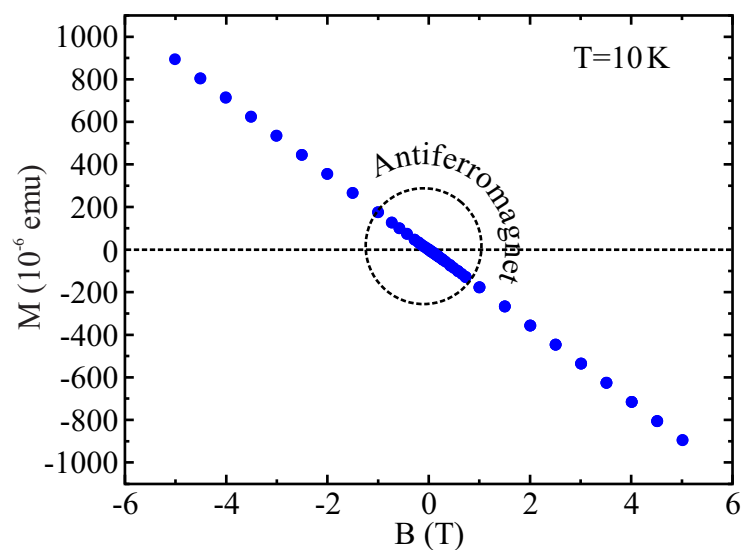


Abbildung 5.34.: Die Hysteresekurve der 8.3 nm dicken MnS-Probe, aufgenommen bei 10 K, offenbart eine mit steigendem Magnetfeld lineare Abnahme der Magnetisierung. Ein solcher Trend ist typisch für das diamagnetische Substrat- (GaAs) bzw. Puffermaterial (ZnSe). Diese dominante Komponente überdeckt allerdings jeglichen weiteren magnetischen Beitrag, sodass das verwendete SQUID-Magnetometer an seine Auflösungsgrenze stößt. Bei genauerem Betrachten der Hysteresekurve fällt jedoch in einem Bereich um ± 0.5 T (gestrichelter Kreis) eine kleine Abweichung auf, die eventuell der antiferromagnetischen Phase zuzuschreiben ist.

Abbildung 5.35 auf Seite 98 illustriert daher die temperaturabhängige Magnetisierung, aufgenommen bei 0.05 T bzw. 0.5 T der 1.8 nm und 8.3 nm dicken MnS-Schicht. Wichtig bei dieser Untersuchung ist die Tatsache, dass dafür die relativ kleinen externen Magnetfelder parallel zur MnS-Schicht (senkrecht zur z-Achse) angelegt wurden. In diesem Zusammenhang erwartet man für einen para- zu antiferromagnetischen Phasenübergang nach der Theorie in Kapitel 2.2.2 eine Reduzierung bzw. Anomalie der makroskopischen Magnetisierung unterhalb der Néel-Temperatur. Die Messkurve der 1.8 nm dicken MnS-Probe in Abbildung 5.35 a) offenbart jedoch einen etwas ungewöhnlichen Verlauf. Konkret erkennt man dort für 0.05 T ausgehend von hohen Temperaturen einen dramatischen Anstieg bis etwa 110 K sowie einen darauf folgenden Abfall der Magnetisierung

bis 95 K. Für höhere externe Magnetfelder scheint Letzterer sogar an Dominanz zu verlieren. Die Messdaten der 8.3 nm dicken MnS-Schicht (s. Abb. 5.35 b)) hingegen zeigen einen erwarteten Abfall der Magnetisierung für beide Magnetfelder, der jedoch zu hohen Feldstärken etwas ausbleicht. Neben diesen ausgeprägten Übergängen kann man zusätzlich bei Temperaturen unter 10 K in der Magnetisierung beider Proben noch einen weiteren Anstieg beobachten, der jedoch von Materialverunreinigungen hervorgerufen wird. Ein Beispiel dafür ist das bei dem MBE-Prozess zur Fixierung der Proben verwendete Indium, welches unter 3.405 K [115] in eine supraleitende Phase übergeht. Zusammenfassend vereint also die dünne MnS-Schicht im Gegensatz zu der bulk-ähnlichen Struktur zwei magnetische Phasen, von denen eine sogar die Eigenschaften eines ferromagnetischen Zustands mit zunehmender Magnetisierung aufweist. Bevor im Detail auf die Ursachen speziell der ferromagnetischen Phase eingegangen werden kann, liegt zunächst die Schwierigkeit darin aus den Messdaten in Abbildung 5.35 die entsprechenden Phasenübergangstemperaturen zu extrahieren, da aufgrund der antiferromagnetischen Materialien mit einer minimalen Anzahl an magnetischen Momenten der Phasenübergang in Abbildung 5.35 nicht eindeutig zu bestimmen ist.

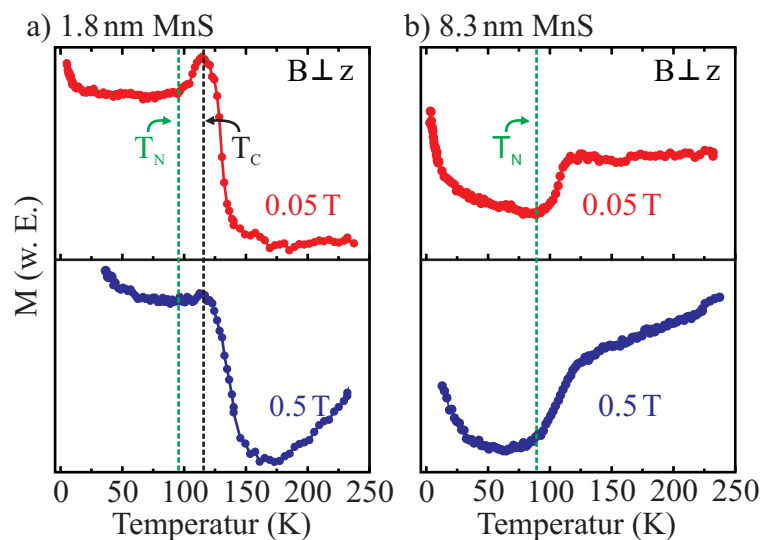


Abbildung 5.35.: Die Magnetisierungskurven einer 1.8 nm und 8.3 nm dicken MnS-Schicht, aufgenommen für ein Magnetfeld senkrecht zur Wachstumsrichtung, zeigen starke Unterschiede. a) Konkret offenbaren die Daten der 1.8 nm dicken MnS-Schicht mit abnehmender Temperatur zunächst einen Anstieg bis $T_C = (109.4 \pm 2)$ K, der einem ferromagnetischen Übergang zugeordnet werden muss, sowie einen Abfall bis $T_N = (95.5 \pm 5)$ K, der mit zunehmendem Magnetfeld an Dominanz verliert und zu dem bekannten antiferromagnetischen Übergang gehört. b) Im Gegensatz zu der dünnen Probe zeigt die Magnetisierung des 8.3 nm dicken Films nur einen Phasenübergang bei $T_N = (88.7 \pm 5)$ K. Neben der Bestätigung der Néel-Temperaturen, welche bereits aus den optischen Messungen bekannt sind, offenbart diese Messung noch die Existenz einer ferromagnetischen Phase in den dünnen MnS-Schichten, die eventuell durch den zunehmenden Einfluss der Oberfläche induziert wird [116].

Ein Vergleich der mit Hilfe des optischen Verfahrens in Kapitel 5.4.1 ermittelten Néel-Temperaturen von 82.5 K und 97.1 K der 1.8 nm bzw. 8.3 nm dicken MnS-Struktur (s. Abb. 5.30) macht jedoch deutlich, dass offenbar das jeweilige Tieftemperaturende des Abfalls der Magnetisierung in Abbildung 5.35 die Néel-Temperatur T_N wiedergibt. Im Detail erhält man dort für den 1.8 nm dicken Film den Wert (95.5 ± 5) K sowie (88.7 ± 5) K für die 8.3 nm dicke MnS-Probe. Überträgt man diese Erkenntnis auf den ferromagnetischen Anstieg in Abbildung 5.35 a) liegt der entsprechende Phasenübergang bei $T_C = (109.4 \pm 2)$ K.

Im Folgenden muss also die Frage nach dem Ursprung der ferromagnetischen Komponente in einem Materialsystem aus diamagnetischen bzw. antiferromagnetischen Verbindungen geklärt werden, da zudem noch etwaige denkbaren Verbindungen, die bei der MBE-Prozedur auftreten können, keine ferromagnetische Ordnung ausbilden. Als Beispiel kann man dafür MnSe sowie verdünnte Varianten dieses Halbleitermaterials nennen, die an den Grenzflächen der Probenstrukturen auftreten können. Allerdings bilden diese, wie bereits erwähnt, eine antiferromagnetische Kopplung aus (s. Tabelle 2.2 in Kap. 2.2.2). Ein Blick auf die magnetische Einheitszelle des Antiferromagneten vom Typ-III in Abbildung 3.8 (Kap. 3.2.3) offenbart nun aber, dass dort eventuell die Möglichkeit besteht, aufgrund der flächenzentrierten Spinanordnung aus einem anti- und vier parallel ausgerichteten Momenten an den (010)-Ebenen, in Kombination mit einem dominanten Oberflächeneinfluss eine ferromagnetische Komponente zu etablieren. Zudem konnte E. A. Eliseev et al. [116] mit Hilfe einer theoretischen Untersuchung an entsprechenden niederskaligen Systemen zeigen, dass durch den zunehmenden Einfluss der Oberfläche eine Vielzahl an elektrischen aber auch magnetischen Eigenschaften induziert werden, die das korrespondierende bulk Material nicht inne hat.

Ungehindert dieser Tatsache kann man allerdings zusammenfassend festhalten, dass die SQUID-Untersuchungen die Übergangstemperaturen der optischen Messungen trotz des verhältnismäßig schwachen antiferromagnetischen Signals wiedergeben. Abgesehen von dem ferromagnetischen Anteil in der Magnetisierung des 1.8 nm dicken MnS-Films, der offenbar keine direkte Änderung der magnetischen Kopplungskonstante \mathcal{J} im Inneren der Schicht als Ursache hat, kann daher analog zu den magnetfeldabhängigen Messungen der Manganlumineszenz in Kapitel 5.5.2 auch eine entsprechende Serie mit Hilfe des SQUID-Magnetometers aufgenommen werden.

Für eine solche Messung ist der Übergang zur Spin-Flop-Phase der 1.8 nm dicken MnS-Schicht am besten geeignet, da dieser eine signifikante Abnahme der Néel-Temperatur verspricht. Aus diesem Grund zeigt Abbildung 5.36 auf Seite 100 exemplarisch vier SQUID-Messkurven, die im Gegensatz zu der Magnetisierung in Abbildung 5.35 in Gegenwart eines parallel zur Wachstumsrichtung der MnS-Lage ausgerichteten Magnetfeldes unterschiedlicher Stärke aufgenommen wurden. Dabei ist zu erwähnen, dass aufgrund des ausgeprägten diamagnetischen Charakters des Probensystems, insbesondere bei höheren Magnetfeldern, wie es die Hysteresekurve in Abbildung 5.34 andeutet, ein Vorzeichenwechsel des SQUID-Signals beobachtet werden kann, der jedoch wegen eines zu Vergleichszwecken eingebauten Versatzes der Daten in der Darstellung nicht zu erkennen ist. Konkret ist das Signal für ein Magnetfeld von 0.05 T durchgehend positiv, was für einen paramagnetischen Charakter spricht, während für alle anderen externen Felder negative diamagnetische Messwerte auftreten. Gemein haben die gewonnenen Magnetisierungskurven in Abbildung 5.36 jedoch, dass sie lediglich einen ausgeschmierten

ferromagnetischen Phasenübergang, der sogar noch von weiteren Anomalien überlagert wird, aufweisen. Insbesondere die Kurve der Messung bei 0.05 T offenbart einen ausgeprägten ferromagnetischen Verlauf bis etwa 50 K, auf dem zusätzlich eine Schulter zu erkennen ist. Während Ersterer aufgrund der Messung am Auflösungslimit der Anlage verursacht sein könnte, da für höhere Felder dieser nicht mehr zu erkennen ist, kann man mit Hilfe eines Vergleichs der Werte gewonnen aus Abbildung 5.35 a) die ausgeprägte Schulter dem gesuchten Phasenübergang zuordnen, der jedoch bei dieser Messung in etwa bei (96.2 ± 10) K liegt. Die dabei auftretende enorme Messunsicherheit erklärt, sich durch das verwendete Verfahren zu Bestimmung der Néel-Temperatur, bei der mittels einer linearen Extrapolation der Wendepunkt der Schulter bestimmt wird. Aus diesem Grund sind die im Folgenden extrahierten Daten als Richtwert zu verstehen, da im Gegensatz zu Abbildung 5.35 bei den magnetfeldabhängigen Messungen die tatsächliche Néel-Temperatur, gekennzeichnet durch das Ende des antiferromagnetischen Abfalls, überdeckt ist.

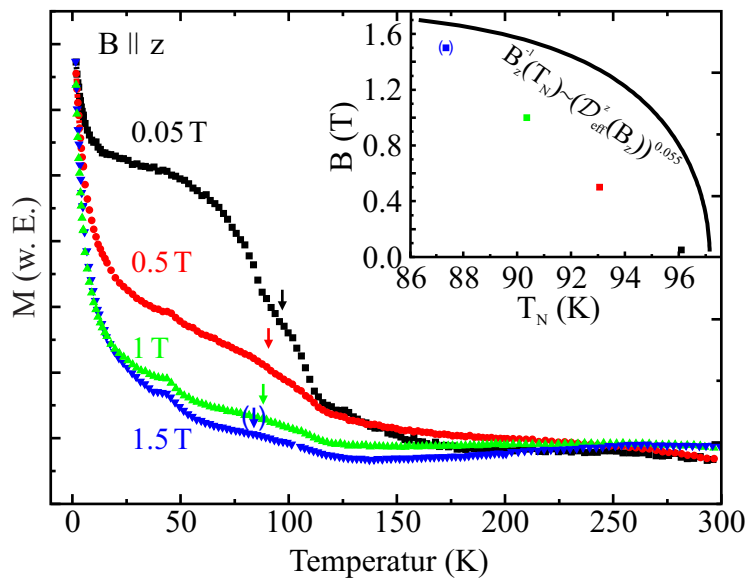


Abbildung 5.36.: Die magnetfeldabhängige Magnetisierung für ein Feld parallel zur Wachstumsrichtung der 1.8 nm dicken MnS-Probe zeigt für alle Felder eine Schulter, die dem gesuchten Phasenübergang zugeordnet werden kann. Mittels einer Extrapolation zur Bestimmung des Wendepunktes ergibt sich die in dem „Inset“ dargestellte Spin-flop-Phasengrenze. Im Rahmen der Messunsicherheit folgt diese Phasengrenze im Wesentlichen dem aus den optischen Messungen bekannten Phasenübergang, der im „Inset“ von der durchgezogenen Linie repräsentiert wird.

Übertragen auf die übrigen Kurven ergibt sich damit eine Phasengrenze, die in dem „Inset“ der Abbildung 5.36 gezeigt ist. Leider wächst bei dieser aufgrund der verschwindenden Schulter in der Magnetisierung auch der Messfehler an. Man erkennt jedoch, dass der extrahierte Trend von T_N im Wesentlichen der in Kapitel 5.5.2 bestimmten Spin-Flop-Phasengrenze folgt, welche durch die durchgezogene Linie repräsentiert wird. Zusammenfassend kann man also mit der SQUID-Technik analoge Ergebnisse wie bei dem optischen Verfahren erzielen. Allerdings entpuppt sich Letzteres als ein effektiveres Werkzeug zur Bestimmung magnetischer Eigenschaften niederdimensionaler Systeme,

da das SQUID-Magnetometer aufgrund der verschwindenden Anzahl der magnetischen Momente in dünnen MnS-Filmen sowie des starken diamagnetischen Charakters der vorliegenden Probensysteme seine Auflösungsgrenze erreicht hat.

5.6.2. ESR-Messungen

Die Untersuchung der MnS-Schichtsysteme mittels der Elektronenspinresonanz verkörpert, wie schon in Kapitel 4.2.2 erwähnt, eine Art Bindeglied zwischen den optischen und magnetischen Messverfahren, da im Wesentlichen eine Absorptionsmessung von Mikrowellenstrahlen der Frequenz 9.35 GHz und der Leistung 10 mW in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes durchgeführt wird. In Abbildung 5.37 sind exemplarisch für die 1.8 nm dicke MnS-Schicht einige bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen ESR-Resonanzlinien dargestellt, die in Gegenwart eines senkrecht zur Probenoberfläche angelegten Magnetfeldes ($B \parallel z$) bestimmt wurden. Diese aufgrund der eingesetzten Modulationstechnik ableitungsartigen Signale zeigen eine starke Abhängigkeit von der Temperatur. Während dort im Wesentlichen im paramagnetischen Zustand (hohe Temperaturen) nur eine Resonanzlinie zu erkennen ist, die ein eindeutiges Lorentzförmiges Aussehen aufweist, ist in der geordneten magnetischen Phase eine Art unregelmäßige Feinstruktur zu erkennen.

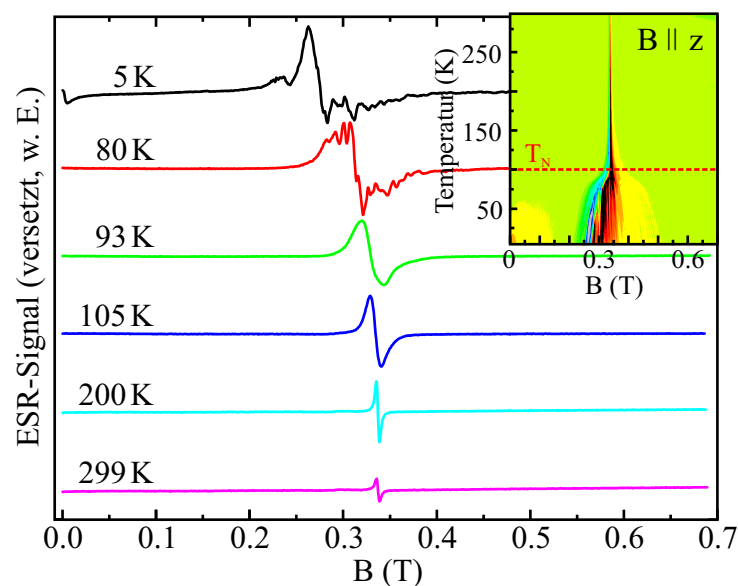


Abbildung 5.37.: Das Elektronenspinresonanzsignal zu verschiedenen Temperaturen der 1.8 nm dicken MnS-Schicht zeigt, beginnend bei hohen Temperaturen, d.h. in der paramagnetischen Phase, eine scharfe Resonanz, die mit abnehmender Temperatur im antiferromagnetischen Zustand aufgrund magnetostatischer Moden (Spinwellen) eine Feinstruktur ausbildet. Eine Fehlfarbandarstellung („Inset“) der einzelnen Signale lässt einen Phasenübergang bei 100 K erkennen, der sich durch die drastische Änderung der Linienform äußert.

Solche sogenannten magnetostatischen Moden (Spinwellen) [19, 117] werden von einer Präzessionsbewegung der magnetischen Momente mit fester Phasenbeziehung um ein

vorherrschendes statisches Feld hervorgerufen. Da dabei im Allgemeinen die Randbedingungen des zugrunde liegenden Kristalls erfüllt werden, ist aufgrund der auftretenden Struktur von einer kleinen Fluktuation an den MnS-Grenzflächen auszugehen. Neben dieser Resonanz taucht für tiefe Temperaturen eine zweite Linie um 0 T auf, deren Resonanzbedingung (s. Gln. (4.3)) offensichtlich jedoch nicht von dem verwendeten Frequenzbereich erfüllt wird. Mit Hilfe des „Insets“ der Abbildung 5.37, das die ESR-Signale in einer Fehlfarbandarstellung zeigt, kann sogar pauschal ein Phasenübergang bei 100 K festgestellt werden, der sich durch die dort erkennbare drastische Änderung der Linienform äußert. Um diese qualitative Beobachtung zu parametrisieren, bedarf es einer Anpassung der entsprechenden ESR-Signale. Dafür kommt das Computerprogramm „Measurement-Commander“, das von T. Kurz [44] im Rahmen seiner Dissertation verfasst wurde, zum Einsatz. Im Wesentlichen greift diese Software auf bekannte Theorien die ESR-Linienform betreffend zurück [118] und benutzt zur Anpassung der Resonanzen die Ableitung

$$\frac{dP_{\text{Abs}}}{dB} \propto \frac{d}{dB} \left[\frac{\Delta B + \alpha(B - B_{\text{Res}})}{(B - B_{\text{Res}})^2 + \Delta B^2} + \frac{\Delta B - \alpha(B + B_{\text{Res}})}{(B + B_{\text{Res}})^2 + \Delta B^2} \right] \quad (5.37)$$

einer Lorentz-förmigen Dyson-Linie, wobei dabei ΔB die Halbwertsbreite sowie α eine Asymmetrie beschreibt. Das sogenannte Resonanzmagnetfeld B_{Res} ist bereits aus der Bedingung in Gleichung (4.3) bekannt. Da dort ein Zusammenhang zwischen dem g-Faktor und B_{Res} hergestellt wird, kann für die in dem vorliegenden Experiment benutzte Mikrowellenfrequenz von 9.35 GHz und $g = 2$, wie es theoretisch auch bei den 3d-Elektronen der Manganionen vorliegen sollte, ein Resonanzfeld von 0.334 T berechnet werden. Jedoch zeigt Abbildung 5.37, dass die entsprechenden ESR-Linien aufgrund probeninterner Einflüsse mit Nichten bei diesem Wert zentriert sind. So kann insbesondere durch interne Magnetfelder in der geordneten magnetischen Phase der resonante Übergang bei höheren bzw. niedrigeren Feldern auftreten. Aus diesem Grund wird im Folgenden von einem effektiven Resonanzmagnetfeld $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ gesprochen. Neben der Kenngröße für die Resonanz ist die Intensität, d.h. die Fläche unter der eigentlichen Lorentz-Linie P_{Abs} , von Interesse, da diese im Wesentlichen proportional zur statischen Suszeptibilität χ des untersuchten Systems ist [44]. Mit Hilfe des Programms „Measurement-Commander“, das bei der Anpassung von Gleichung (5.37) etwaige Einflüsse einer sogenannten Gegenresonanz ($-B_{\text{Res}}$), die durch das verwendete lineare Mikrowellenfeld auftreten kann, berücksichtigt, können die oben genannten Parameter jedoch unkompliziert bestimmt werden. In Abbildung 5.38 sind diese in Form der inversen Intensitäten (χ^{-1}) sowie der Resonanzfelder ($B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Für die Gewinnung der dort gezeigten Daten wurde über den gesamten Temperaturbereich eine Lorentz-förmige Linie verwendet, sodass aufgrund dieser Mittelung der Feinstruktur insbesondere die Werte in der antiferromagnetischen Phase lediglich einen qualitativen Verlauf wiedergeben. Beginnend mit der inversen Suszeptibilität χ^{-1} erinnert diese stark an die in Kapitel 2.2 beschriebenen Trends der einzelnen Formen des kollektiven Magnetismus. Eine einfache lineare Extrapolation des Hochtemperaturverlaufs auf den entsprechenden Schnittpunkt mit der x-Achse verrät jedoch, dass es sich bei dieser Kurve um eine ferromagnetische Suszeptibilität mit $\theta_C = (123 \pm 5)$ K handelt. Diese Phasenübergangstemperatur entspricht im Wesentlichen dem aus den SQUID-Messungen in Kapitel 5.6.1 extrahierten Wert für den ferromagnetischen Phasenübergang der 1.8 nm dicken Probe.

Da zudem die Suszeptibilität in der geordneten magnetischen Phase kein Curie-Weiss-Gesetz paramagnetischer Substanzen beschreibt, kann davon ausgegangen werden, dass die dort beobachtete Resonanz tatsächlich von an der magnetischen Kopplung beteiligten Manganionen stammt. Bestätigt wird dieser Befund auch von den Resonanzmagnetfeldern $B_{\text{Res}}^{\text{eff}}$, die in der paramagnetischen Phase zunächst konstant bei dem Wert 0.336 T angesiedelt sind, der in etwa dem einer $g = 2$ -Resonanz (0.334 T) entspricht. Ab 100 K jedoch erfahren diese aufgrund der Etablierung interner Felder in der geordneten magnetischen Phase eine drastische Änderung. Übertragen auf die bekannten Phasenübergänge der 1.8 nm dicken Probe entspricht die daraus extrahierte Temperatur von 100 K eher dem bekannten Wert $T_N = (97.1 \pm 2)$ K des antiferromagnetischen Zustands.

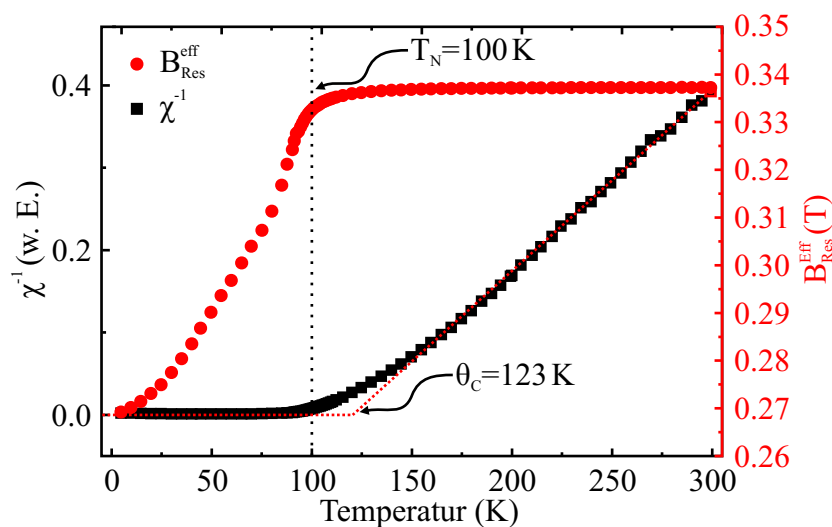


Abbildung 5.38.: Die inverse Suszeptibilität der 1.8 nm dicken MnS-Schicht zeigt ein ferromagnetisches Verhalten mit einer Curie-Weiss-Temperatur von $\theta_C = (123 \pm 5)$ K, die im Wesentlichen den aus SQUID-Messungen bekannten Wert wiedergibt. $B_{\text{Res}}^{\text{eff}}$ jedoch, das in der paramagnetischen Phase konstant bei Werten einer $g \approx 2$ Resonanz angesiedelt ist, offenbart einen Phasenübergang bei 100 K. Diese Temperatur gibt im Wesentlichen die bekannte Néel-Temperatur wieder.

Da das effektive Resonanzmagnetfeld offensichtlich auf interne Felder reagiert, wird dieses im Folgenden als Sonde für ein eventuell vorherrschendes Anisotropiefeld, wie es bereits in Kapitel 5.5.2 vorhergesagt wurde, genutzt. Dafür bietet die ESR-Anlage des Lehrstuhls für Experimentalphysik V der Universität Augsburg die Möglichkeit der winkelabhängigen Aufnahme des entsprechenden Signals, indem die MnS-Probe mittels eines Goniometers auf die gewünschte Orientierung des externen Magnetfeldes eingestellt wird, wobei dabei ein Winkel von 0° einer Ausrichtung dieses senkrecht zur Probenoberfläche entspricht.

Abbildung 5.39 auf Seite 104 zeigt exemplarisch die ESR-Signale einer solchen winkelabhängigen Messung an der 1.8 nm dicken MnS-Schicht für eine Temperatur am magnetischen Phasenübergang des Mangansulfids (93 K, Abb. 5.39 a)) sowie für eine in der antiferromagnetisch geordneten Phase (4 K, Abb. 5.39 b)). Diese Illustration der Linien, die in 5° -Schritten aufgenommen wurden, lässt erneut die Zunahme der durch die magnetostatischen Moden hervorgerufenen Feinstruktur erkennen. Während bei den

Daten der 93 K-Messung in Abbildung 5.39 a) lediglich für einige Winkel eine Art Doppelpeakstruktur zu erkennen ist, zeigen die Spektren bei 4 K eine Vielzahl an Linien, die wie eingangs bereits erwähnt aufgrund der Probenstruktur keine eindeutige Regelmäßigkeit erkennen lassen, mit der eine weitere Charakterisierung der entsprechenden Kenngrößen der Spinwellen möglich wäre.

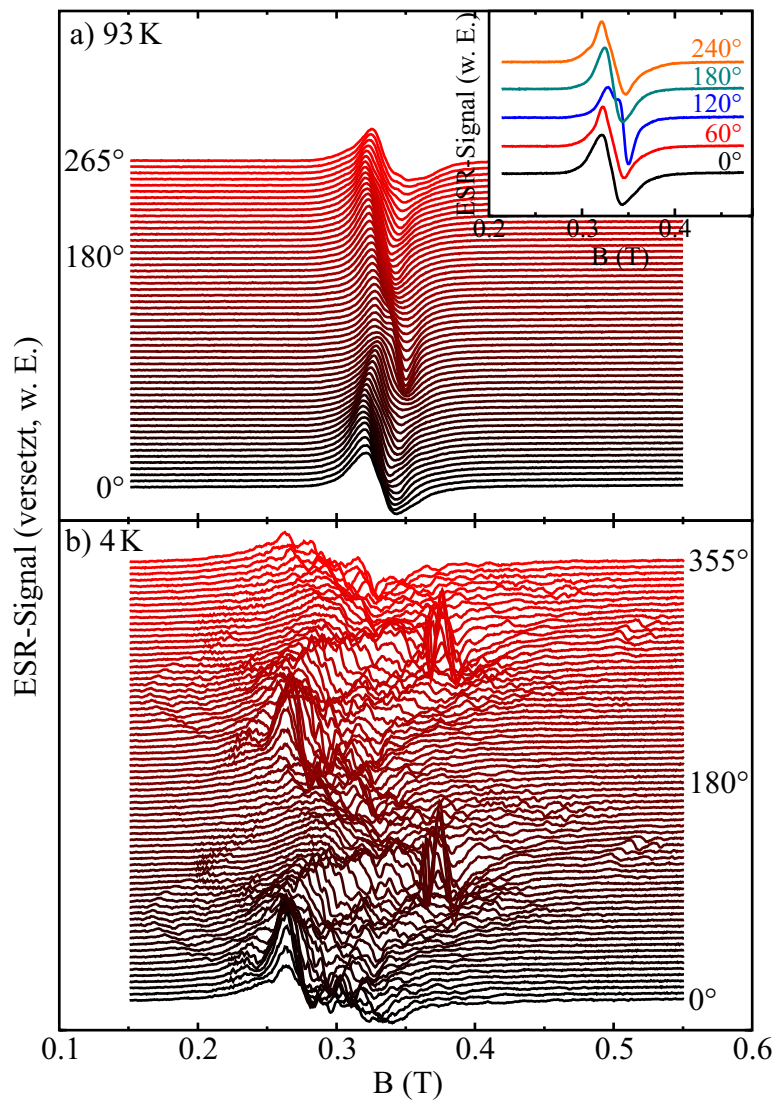


Abbildung 5.39.: Die winkelabhängige Messung der ESR-Signale des 1.8 nm dicken MnS-Films für eine Temperatur a) am magnetischen Phasenübergang (93 K) und b) für eine in der geordneten Phase (4 K) zeigen eine starke Abhängigkeit von der Ausrichtung des externen Magnetfeldes. Diese äußert sich, wie die zu verschiedenen Winkeln dargestellten Signale in dem „Inset“ erkennen lassen, in der durch Spinwellen verursachten Feinstruktur und zum anderen in der Position der verschiedenen Spektren, die durch $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ parametrisiert wird. Zudem ist bei der dabei beobachtbaren periodischen Winkelabhängigkeit eine Zunahme der Amplitude mit abnehmender Temperatur zu beobachten.

Bezeichnend ist jedoch die Tatsache, dass die ESR-Signale in Abbildung 5.39 eine Win-

kelabhängigkeit zeigen. Diese äußert sich zum einen, wie das „Inset“ für verschiedenen ESR-Linien der 93 K-Messung zeigt, in der Änderung der Feinstruktur und zum anderen in der Position der verschiedenen Resonanzen, die durch $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ parametrisiert wird. Dabei lässt die Winkelabhängigkeit der Spektren in Abbildung 5.39 eine gewisse Periodizität erkennen deren Amplitude offenbar mit abnehmender Temperatur zunimmt. Mit anderen Worten zeigt die 1.8 nm dicke MnS-Probe eine Anisotropie, die in der magnetischen Phase an Dominanz gewinnt. Um dieses Phänomen zu parametrisieren, bedarf es erneut einer Anpassung der verschiedenen Spektren, die prinzipiell mit Gleichung (5.37) unter Zuhilfenahme der Software „Measurement-Commander“ durchgeführt werden kann. Dabei steht man allerdings erneut vor dem Problem die Vielzahl an Signalen der Feinstruktur zu berücksichtigen. Ein solches Unterfangen erweist sich jedoch, insbesondere bei den Daten der 4 K-Messung, in Abbildung 5.39 b) als schwierig. Aus diesem Grund werden die Resonanzlinien in der magnetischen Phase erneut mit Hilfe einer Mittelung über die Feinstruktur parametrisiert, da im Folgenden für die Charakterisierung der Anisotropie nur die Position der ESR-Signale von Interesse ist.

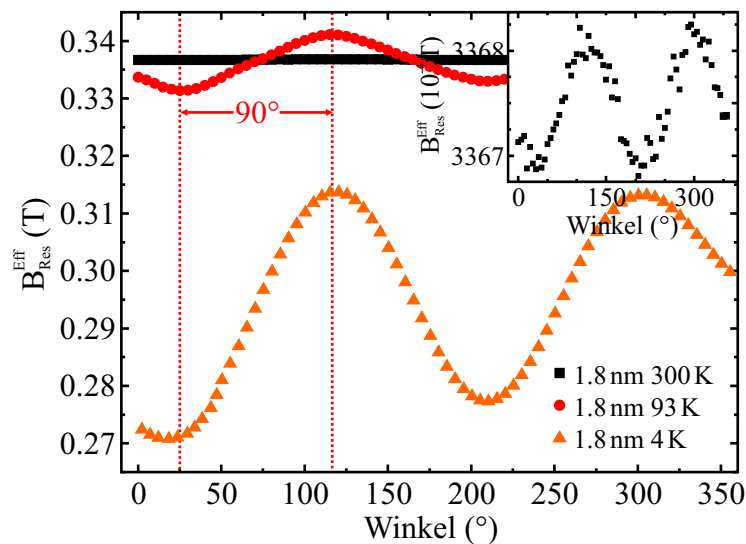


Abbildung 5.40.: Die Winkelabhängigkeit von $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ der 1.8 nm dicken MnS-Schicht zeigt für verschiedene Temperaturen einen sinusförmigen Trend, dessen Amplitude mit steigender Temperatur abnimmt. Während für tiefe Temperaturen noch ein signifikanter Ausschlag zu erkennen ist, zeigen die Daten der 300 K-Messung („Inset“) nur noch eine minimale Abhängigkeit. Da die globalen Minima bzw. Maxima 90° auseinander liegen, kann zusammen mit dem zu tiefen Temperaturen an Dominanz gewinnenden Effekt von einer magnetischen Anisotropie ausgegangen werden. Der spezielle Kurvenverlauf mit einem Minimum von $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ für ein senkrecht zur Probenoberfläche angelegtes Magnetfeld ($\approx 25^\circ$) spricht gegen eine form- und damit für eine wachstumsbedingte Anisotropie entlang der z-Achse (Wachstumsrichtung).

Die so erhaltenen Resonanzfelder $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ als Funktion des Winkels der Messung bei 4 K sowie 93 K sind neben den Daten einer weiteren Winkelabhängigkeit, aufgenommen bei 300 K, in Abbildung 5.40 zusammengefasst. Während die Messkurven der tiefen Temperaturen nur einen qualitativen Verlauf widerspiegeln, kann der Trend (s. „Inset“ Abb.

5.40) der Messung bei 300 K, aufgrund der dort fehlenden Feinstruktur (s. Abb. 5.37) als exakt angesehen werden.

Abbildung 5.40 macht trotz dieser gemittelten Werte erneut die Zunahme der Amplitude der entsprechenden sinusförmigen Trends deutlich, die für einen dominanter werdenden Effekt in der magnetischen Phase spricht. Ein Vergleich der Positionen der globalen Minima und Maxima bei 25° und 115° macht weiterhin deutlich, dass abgesehen von den aufgrund der Probenausrichtung zu Beginn der Messung auftretenden leichten Abweichungen von 0 und 90° bei der 1.8 nm dicke MnS-Schicht ein signifikanter Unterschied für ein senkrecht bzw. parallel zur Probenoberfläche angelegtes externes Magnetfeld auftritt. Mit anderen Worten wird also in dieser Probe durch die bevorzugte Ausrichtung der magnetischen Momente ein gerichtetes Anisotropiefeld erzeugt, das für die beobachtete Winkelabhängigkeit des effektiven Resonanzfeldparameters $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ sorgt, der für ein senkrecht zur Probenoberfläche angelegtes Magnetfeld (25°) ein Minimum annimmt.

Ausgehend von einer leichten Magnetisierungsachse in der Ebene des 1.8 nm dicken MnS-Films, die aufgrund der vorherrschenden Formanisotropie der zweidimensionalen Struktur zu erwarten wäre, sollte jedoch das Resonanzfeld einen gegenteiligen Trend zu dem in Abbildung 5.40 gezeigten aufweisen, da für eine Ausrichtung der magnetischen Momente in der Ebene ein entgegenwirkendes Demagnetisierungsfeld entlang der Probenwachstumsrichtung „z“ respektive für einen Winkel von 25° in der ESR-Messung große Werte von $B_{\text{Res}}^{\text{Eff}}$ verursachen würde. Demnach sorgt bei der vorliegenden 1.8 nm dicken MnS-Schicht eine eventuell wachstumsbedingte Anisotropie entlang der z-Achse für die bei der winkelabhängigen Messung beobachtbare Abhängigkeit. Damit bestätigen also die Daten aus Abbildung 5.40 die in Kapitel 5.5.2 postulierte Ising-Typ Anisotropie entlang der Probenwachstumsrichtung „z“, da dort durch das vorherrschende Anisotropiefeld für eine effektive Reduzierung des Resonanzfeldes gesorgt wird.

Zusammenfassend kann also die Elektronenspinresonanz, ähnlich wie die Untersuchungen im vorangegangenen Abschnitt, als bestätigendes Werkzeug für das aus den optischen Messungen in Kapitel 5.5.2 hergeleitete Konzept der Anisotropie herangezogen werden, sodass damit eine Brücke zwischen den magnetischen und spektroskopischen Verfahren etabliert wird.

6. MnCrS-Nanostrukturen

Nach den intensiven Untersuchungen an MnS in Kapitel 5, bei denen einige einzigartige Konzepte zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften entwickelt wurden, behandelt der letzte größere Abschnitt dieser Arbeit das Materialsystem MnCrS. Da theoretische Arbeiten [119] dem ternären Material einen ferrimagnetischen und sogar einen halb metallischen („half-metallic“) Charakter attestieren, ist dieses System im Hinblick auf die sogenannte Spininjektion ein eventueller Kandidat für zukünftige Spintronik-Anwendungen.

Im Vordergrund der experimentellen Untersuchungen stehen daher die optischen Eigenschaften bzw. die Gewinnung einiger Materialparameter des ternären Halbleiters, da diese in MnCrS, insbesondere den Einfluss des Chromeinbaus betreffend, noch unerforscht sind. Bevor dafür jedoch in den Kapiteln 6.2 und 6.3 konkret auf die mit Hilfe der Anregungs- sowie der zeitaufgelösten Spektroskopie gewonnenen Ergebnisse eingegangen wird, sind in Abschnitt 6.1 alle die Proben betreffenden Parameter zusammengefasst.

Der Magnetismus mit Blick auf eine ferrimagnetische Phase des MnCrS kommt natürlich auch nicht zu kurz. Analog zu den Messungen an MnS werden dafür in Kapitel 6.4.1 Ergebnisse der optischen Untersuchung der Manganlumineszenz gezeigt und in Abschnitt 6.4.2 mit entsprechenden Befunden der SQUID-Untersuchungen korreliert.

6.1. Probenstruktur

Bei den Manganchromsulfid Proben handelt es sich um ein zu den MnS-Filmen (s. Kap. 5.1.2) analog gewachsenes Schichtsystem auf ein (100)-GaAs Substrat. Die einzelnen Parameter der ebenfalls von der Arbeitsgruppe um Kevin A. Prior epitaktisch hergestellten Schichten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tabelle 6.1.: Probenparameter der MnCrS-Schichtsysteme

	HWA1843	HWA1850	HWA1854	HWA1857
GaAs-Substrat	(100)	(100)	(100)	(100)
ZnSe-Puffer (nm)	49.9	49.9	47.5	4.8
β -MnCrS (nm)	13.8	5.9	5.1	≈ 5
ZnSe-Abdeckung (nm)	45.0	45.0	45.4	4.8
Chrom-Gehalt (%)	68	49	28	unbekannt („u.K.“)

Man erkennt, dass der überwiegende Teil der Strukturen aus den in Kapitel 5.1.2 genannten Gründen zwischen 40 und 50 nm dicken ZnSe-Lagen eingebettet ist. Zudem

sind die Schichtdicken sämtlicher $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ -Filme so gewählt, dass nach den Erkenntnissen aus den Messungen an MnS kein dimensionsbedingter Effekt zu erwarten ist. Als einziger Probenparameter bleibt daher lediglich der Chromgehalt x_{Cr} , der von einer unbekannten kleinen Konzentration („u.K.“) bis zu einem Maximalwert von 68 % variiert.

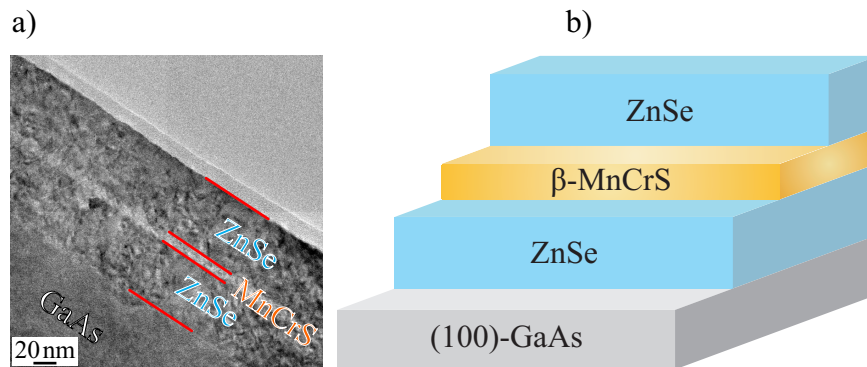


Abbildung 6.1.: a) Die TEM-Aufnahme der MnCrS-Probe mit einem Chromgehalt von 49 % zeigt die in b) dargestellte Schichtstruktur. Ein Vergleich der extrahierten Dicken der verschiedenen Schichten offenbart trotz einer ähnlichen Probenqualität wie bei den MnS-Lagen, dass eine Diskrepanz dieser um 8 bis 17 % zu den durch XRD-Messungen ermittelten Parametern vorliegt.

Bei den in Tabelle 6.1 dargestellten Parametern handelt es sich um aus XRD-Messungen extrahierte Daten. Zur Verifizierung der Werte wurde erneut exemplarisch eine TEM-Aufnahme der Probe mit 49 % Chromgehalt (HWA1850) an der Universität Augsburg angefertigt. In Abbildung 6.1 ist neben dieser a) auch noch eine schematische Darstellung b) der MnCrS-Probenstruktur gezeigt. Dabei fällt auf, dass offensichtlich die Probe eine definierte Schichtstruktur aufweist, die den einzelnen erwarteten Komponenten (GaAs, ZnSe, MnCrS) zugeordnet werden kann. Eine sorgfältige Auswertung der verschiedenen Schichtdicken, der in der TEM-Aufnahme gezeigten Struktur, offenbart allerdings eine (6.9 ± 0.2) nm dicke MnCrS-Lage sowie 51 ± 1 bzw. (54 ± 1) nm dicke ZnSe-Pufferschichten. Dieser im Vergleich zu den Daten der XRD-Messungen signifikante Unterschied von 8 bis 13 % bei den ZnSe-Lagen sowie sogar 17 % bei dem MnCrS-Film ist natürlich bei den folgenden Diskussionen zu berücksichtigen. Zusammenfassend zeugt das TEM-Bild bis auf die Dickendiskrepanz jedoch von einer ähnlichen Probenqualität wie bei den MnS-Schichten.

6.2. Das MnCrS-Spektrum

Analog zu den Messungen an den MnS-Schichtsystemen offenbaren erste Photolumineszenzmessungen an den MnCrS-Schichten bei 10 K und einer Anregungsenergie von 3.49 eV (355 nm) das in Abbildung 6.2 gezeigte Übersichtsspektrum. Beginnend im hochenergetischen Bereich des normierten Spektrums (Abb. 6.2 b) und c)), erkennt man dort für alle MnCrS-Proben einen exzitonischen Übergang des ZnSe sowie eine ausgeprägte

Mangan 3d-Lumineszenz. Während die ZnSe-Emission im Vergleich mit dem Mangansulfid (0 % Cr) keine signifikante Abhängigkeit von dem Chromgehalt erkennen lässt, liegt das Zentrum der Manganbanden der ternären Materialien bei einer leicht höheren Übergangsenergie. Die niederenergetischen Spektren der MnCrS-Filme, welche in einer logarithmischen Darstellung in Abbildung 6.2 a) zusammengefasst sind, zeigen hingegen im Vergleich zu dem reinen MnS einen mit steigender Chromkonzentration zunehmend anderen Charakter. Während bei dem Spektrum der MnS-Proben (0 % Cr) nur die bekannte Emissionsbande des GaAs-Substrates bei 1.51 eV zu erkennen ist, taucht für die übrigen Schichten eine weitere charakteristische Schulter bei 1.38 eV (900 nm) sowie eine starke Emissionsbande zentriert bei 1.49 eV (830 nm) auf.

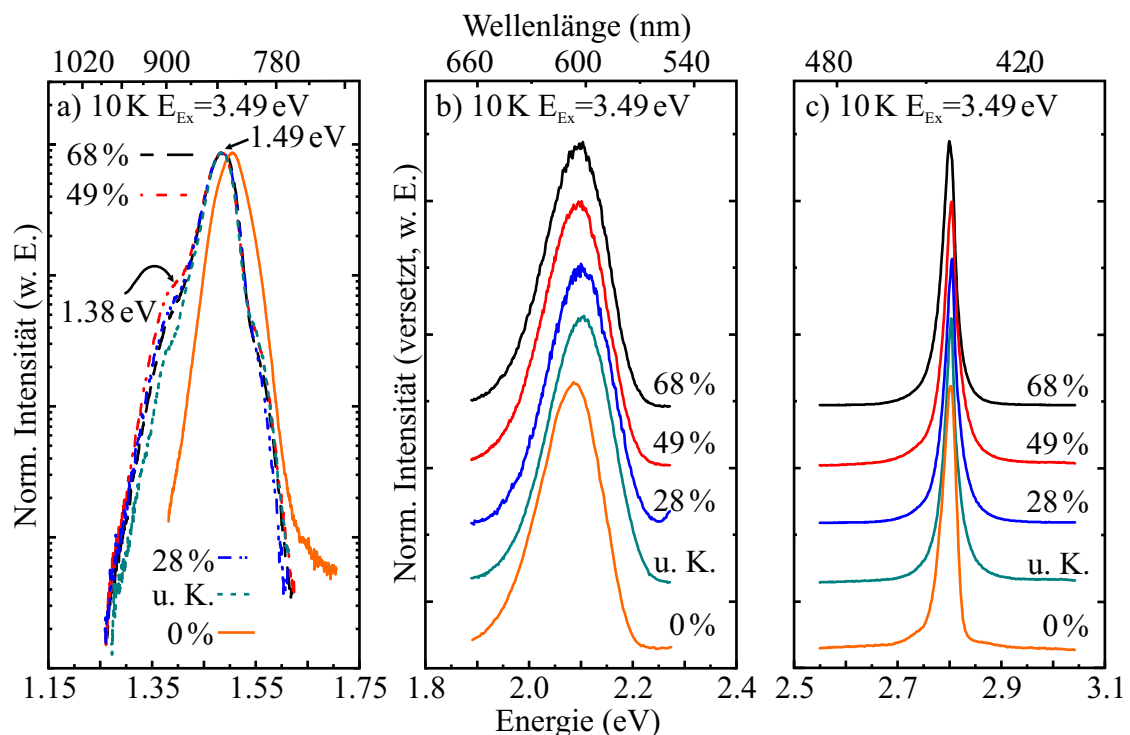


Abbildung 6.2.: a) Der niederenergetische Teil des MnCrS-Spektrums offenbart im Vergleich zu dem reinen MnS eine komplexe Struktur. Während MnS (0 % Cr) nur die bekannten GaAs-Bande bei 1.51 eV zeigt, ist bei allen MnCrS-Proben zusätzlich noch eine von Mangan auf Gitterfehlplätzen hervorgerufene Linie bei 1.49 eV sowie eine chromkorrelierte Banden bei 1.38 eV zu erkennen. b) Analog zu den MnS-Strukturen lassen alle Spektren der MnCrS-Proben eine ausgeprägte Manganbande erkennen, die jedoch im Vergleich zu dem Wirtskristall bei leicht höheren Energien zentriert ist. c) Der exzitonische Übergang des umgebenden Zinkseleids hingegen zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Chromkonzentration.

Letztere kann durch einen Vergleich mit den Untersuchungen an dem α -MnS Materialsystem in Abbildung 5.21 (Kap. 5.4.1) einer Emission aufgrund des geänderten Kristallfeldes von Manganionen auf Gitterfehlplätzen zugeordnet werden. Das ausschließliche Auftreten dieser Linie bei den MnCrS-Schichten lässt vermuten, dass durch den Chromeinbau eine Verschlechterung des Kristallgitters auftritt. Ein weiterer Blick auf Abbil-

Abbildung 6.2 a) macht deutlich, dass offenbar die niederenergetische Bande um 900 nm mit der Chromkonzentration korreliert ist, da diese charakteristische Schulter mit steigendem Chromgehalt, ausgenommen die der $\text{Mn}_{0.32}\text{Cr}_{0.68}\text{S}$ -Schicht, an Dominanz gewinnt. Eine solche Bande konnte jedoch im Zuge früherer Untersuchungen an Cr^{2+} -dotierten ZnS nicht beobachtet werden [120–122]. In diesen zum MnCrS verwandten Systemen tritt lediglich eine breite chromkorrelierte Lumineszenzbande um 2000 nm auf. Studien an ZnCrSe-Strukturen hingegen offenbarten in einem spektralen Bereich von 880 bis 950 nm eine durch den Chromeinbau hervorgerufene Emission [123–126]. Bei diesen Untersuchungen konnte jedoch nicht vollständig geklärt werden, ob es sich dabei um einen ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ -Übergang der $3d^4$ -Elektronen (Cr^{2+} -Ionen) oder um einen elektronischen Übergang aus dem $3d^5$ -System einer Cr^{1+} -Störstelle in das Valenzband des Wirtskristalls ZnSe handelt. Übertragen auf das vorliegende Probensystem, kann also davon ausgegangen werden, dass die niederenergetische Schulter des Spektrums in Abbildung 6.2 a) bei 900 nm (1.38 nm) durch den Chromeinbau bestimmt ist. Da aufgrund der verwendeten Nichtgleichgewichtswachstumsmethode (s. Kap. 5.1.2 und 6.1) des MnCrS jedoch von einer Substitution der Manganionen durch Cr^{2+} -Ionen ausgegangen werden kann, ist ein ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ -Übergang eines $3d^4$ -Systems als Verursacher der entsprechenden Lumineszenz am wahrscheinlichsten.

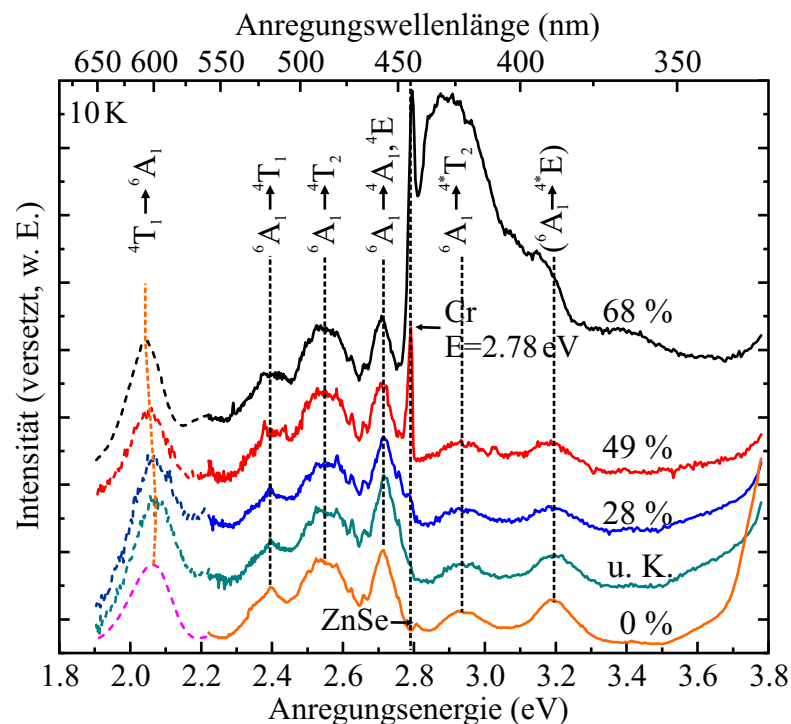


Abbildung 6.3.: Die Anregungsspektren der verschiedenen Manganbanden der MnCrS-Schichten, aufgenommen bei 10 K und einer Detektionswellenlänge von 600 nm, offenbaren neben dem überwiegend gleichbleibenden tetraedrischen Kristallfeld, dass durch die charakteristischen Manganübergänge gekennzeichnet ist, einen zunehmenden Chromeinfluss. Letzterer äußert sich in einer charakteristischen Linie bei 2.78 eV, die mit zunehmender Chromkonzentration an Intensität gewinnt.

Zur weiteren optischen Charakterisierung steht auch bei den MnCrS-Proben die Technik

der Anregungsspektroskopie zur Verfügung. Abbildung 6.3 zeigt solche bei einer Detektionswellenlänge von 600 nm, die in etwa der Lage der Manganemission entspricht, angefertigten Tieftemperaturspektren (10 K). Bei diesen mit einer Xenonlampe als Anregungsquelle aufgenommenen intensitätskorrigierten Spektren erkennt man auf den ersten Blick, dass offenbar die einzelnen Manganionen der übrigen Strukturen im Vergleich zum MnS kein drastisch verändertes Kristallfeld durch den Chromeinbau spüren, da im Wesentlichen die charakteristischen Manganabsorptionsbanden zu erkennen sind. Der in Abbildung 6.2 b) beobachtete Unterschied in der Manganemission ist also nur durch phononische Effekte bestimmt. Ein gravierender Unterschied bei den normierten Spektren zeigt sich allerdings in einem Energiebereich von 2.7 bis 2.9 eV. Während dort für MnS bei 2.81 eV der Einfluss des umgebenden ZnSe durch eine ausgeprägte Linie deutlich wird, zeigen die Spektren der MnCrS-Schichten eine mit steigendem Chromgehalt an Intensität gewinnende Bande bei 2.78 eV (446.0 nm). Entsprechend durchgeführt Untersuchungen von G. Grebe et al. [127, 128] lassen allerdings eine solche Bande nur bei chromdotierten ZnSe-Proben erkennen, die dort dem exzitonischen Übergang des Wirtskristalls zugeschrieben wird. Dem widerspricht jedoch die Tatsache, dass zum einen der Übergang in Abbildung 6.3 bei einer anderen Energie zentriert ist, während die Emission des ZnSe-Exzitons (s. Abb. 6.2 c)) im Vergleich zu MnS nicht von dem Chromeinbau beeinflusst ist, und zum anderen die Linie bei 2.78 eV mit steigender Chromkonzentration an Intensität gewinnt. C. Stuart Kelley et al. [129] konnte mittels Absorptionsmessungen auch an ZnS:Cr-Strukturen eine Bande in einem spektralen Bereich von 400 bis 430 nm (2.9-3.1 eV) aufdecken, welche als Übergang aus dem 5T_2 -Zustand der Chrom $3d^4$ -Elektronen (Cr^{2+} -Ionen) in das ZnS-Leitungsband identifiziert werden konnte. Da die von C. Stuart Kelley et al. identifizierte Absorptionslinie im Vergleich zu der in Abbildung 6.3 beobachteten jedoch spektral sehr breit ist, bleibt auch an dieser Stelle die Bestimmung der genauen Herkunft der Bande bei 2.78 eV verwehrt.

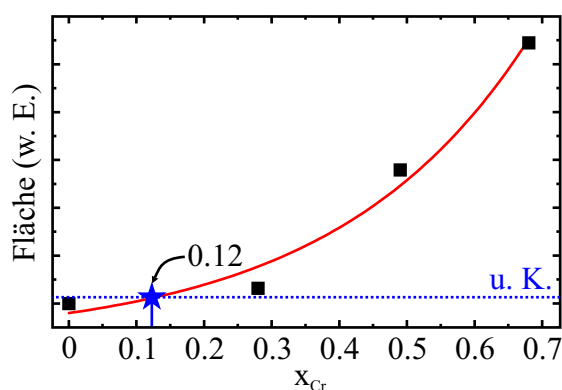


Abbildung 6.4.: Durch Bestimmung der Fläche (integralen Intensität) unter der Linie bei 2.78 eV (446.0 nm) kann eine einfache Abschätzung des Chromgehalts der mit „u.K.“ gekennzeichneten Probe (gestrichelte Linie) vorgenommen werden. Die Anpassung liefert eine Chromkonzentration von 12 %.

Die Tatsache, dass die entsprechende Linie eine Zunahme der Intensität mit der Chromkonzentration aufweist, kann allerdings genutzt werden, um den unbekannten Chromgehalt der mit „u.K.“ gekennzeichneten Probe abzuschätzen. Durch sorgfältiges Abziehen des Untergrundes und anschließender Bestimmung der Flächen unter der Bande bei

2.78 eV, die in Abbildung 6.4 als Funktion der Chromkonzentration x_{Cr} dargestellt sind, erhält man für die unbekannte Konzentration („u.K.“) (gestrichelte Linie) den Wert von $x_{\text{Cr}} \approx 0.12$ (12 %).

Der zusätzlich auffallende leicht veränderte hochenergetische Anteil des Spektrums der $\text{Mn}_{0.23}\text{Cr}_{0.68}\text{S}$ -Schicht spricht allerdings für ein im Vergleich zu den anderen Proben unterschiedliches Kristallfeld. Da jedoch auch bei dieser Untersuchung die charakteristischen Mangan 3d-Übergänge zu erkennen sind, kann trotz einer solchen Anomalie von einer in weiten Teilen intakten Zinkblende-Struktur des Kristalls ausgegangen werden.

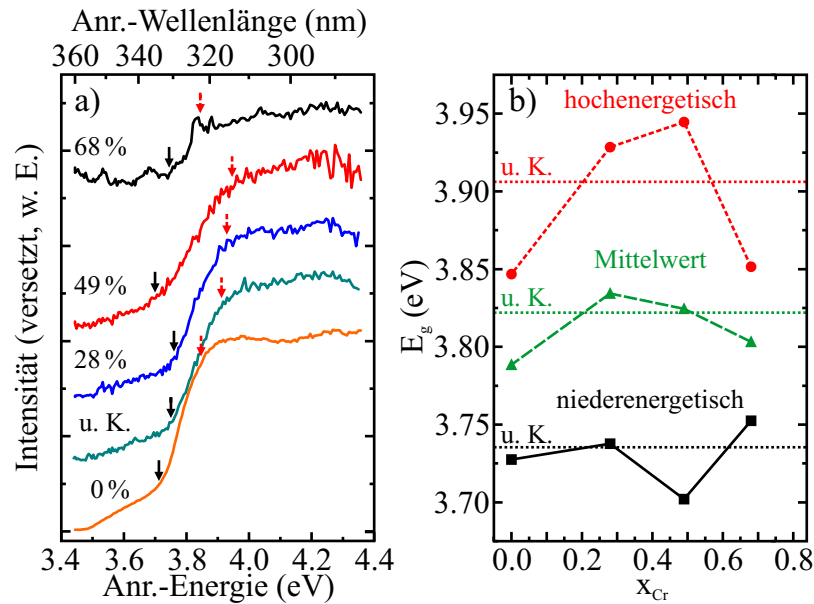


Abbildung 6.5.: a) Der durch die Bandlücken des MnCrS verursachte Anstieg in dem Anregungssignal zeigt eine spektrale Abhängigkeit mit der Chromkonzentration. b) Die daraus extrahierten Werte E_g als Funktion des Chromgehalts x_{Cr} , welche an verschiedenen Positionen auf der Flanke extrahiert wurden, lassen jedoch keinen eindeutigen Trend der Bandlückenenergie mit dem Chromgehalt erkennen. Eine weitere Abschätzung der Chromkonzentration der mit „u.K.“ gekennzeichnete Probe liefert einen Chromgehalt von etwa 20 % (gestrichelten Linien).

Analog zu der Messung des Mangansulfids in Abbildung 5.8 (Kap. 5.2) sind die hochenergetischen Flanken des Anregungssignals von der Bandlücke der jeweiligen MnCrS-Probe verursacht. Schon in Abbildung 6.3 ist dort eine Abhängigkeit mit der Chromkonzentration zu erahnen. Um diese Konzentrationsreihe der Bandlückenenergie besser extrahieren zu können, sind daher in Abbildung 6.5 a) im Einzelnen noch einmal die Anregungsspektren für einen Energiebereich von 3.4 bis 4.4 eV dargestellt. In dieser Illustration erkennt man zunächst, dass sich der Bandübergang in einem charakteristischen Anstieg des PLE-Signals äußert, der ab einer bestimmten Anregungsenergie in eine Sättigung übergeht. Ausgehend von der bekannten Bandlückenenergie 3.71 eV des Mangansulfids (s. Kap. 5.2), sollte der Bandübergang E_g durch den Beginn des steilen Anstiegs der Flanke bestimmt sein. Man erkennt jedoch schnell, dass aufgrund von Messunsicherheiten insbesondere bei den Proben mit einem hohen Chromgehalt durch diese Auswertung, gekennzeichnet durch die durchgezogenen Pfeile in Abbildung 6.5 a),

keine eindeutige Abhängigkeit der Bandlückenenergie E_g von der Chromkonzentration erkennbar ist (s. Abb. 6.5 b)). Ähnliches gilt für die Daten einer zusätzlichen hochenergetischen Auswertung (gestrichelte Pfeile), die neben dem Mittelwert, gebildet aus den Messwerten der niederenergetischen und der hochenergetischen Bestimmung, in Abbildung 6.5 b) dargestellt sind. Konkret zeigen die Daten im Wesentlichen eine Zunahme der Bandlückenenergie bis zu der MnCrS-Schicht mit 28 % Chrom sowie eine anschließende Abnahme dieser mit steigender Chromkonzentration. Theoretische Berechnungen [130] der Bandlücke des Chromsulfids als chemische Randkomponente des $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ -Systems ($x_{\text{Cr}} = 1$) zeigen zudem, dass der CrS-Bandübergang etwa bei $E_g = 3.875 \text{ eV}$ angesiedelt ist. Da allerdings die Messunsicherheit insbesondere bei den MnCrS-Schichten mit einem hohen Chromgehalt keine eindeutige Aussage über die Bandlückenenergie zulässt, bleibt die Überprüfung des theoretischen Wertes leider verwehrt. Natürlich legen obige Ergebnisse bei den entsprechenden MnCrS-Schichten den Verdacht einer zerstörten Probenstruktur nahe. Dies steht aber im direkten Widerspruch zu der offensichtlich intakten Zinkblende-Umgebung des Mangans (s. Abb. 6.4). Die Daten in Abbildung 6.5 b) können jedoch genutzt werden, um eine zweite Abschätzung des Chromgehalts der mit „u.K.“ gekennzeichneten Probe (gestrichelte Linien) vorzunehmen. Unter der Voraussetzung einer kleinen Chromkonzentration erhält man dort den Wert $x_{\text{Cr}} \approx 0.2$. Damit ist bei der entsprechenden Probe also von einem Chromgehalt zwischen 12 und 20 % auszugehen.

Zusammenfassend kann auch bei den vorliegenden MnCrS-Schichten in Kombination mit der TEM-Aufnahme (Abb. 6.1) und der Tatsache, dass die Manganionen ein tetraedrisches Kristallfeld spüren, von einer Zinkblende-Schicht ausgegangen werden, die jedoch im Vergleich zu den Angaben der Probenhersteller einen Dickenunterschied von 17 % aufweist. Die Frage nach der Elektronenkonfiguration (d^4 bzw. d^5) der Chrom d-Elektronen konnte jedoch nicht vollständig geklärt werden. Aus diesem Grund werden für die folgenden Betrachtungen Cr^{2+} -Ionen (d^4 -Elektronenkonfiguration) angenommen, die auf Mn^{2+} -Plätze substituiert werden, da dies aufgrund der verwendeten Wachstumstechniken und der Elektronenkonfiguration des Chroms am wahrscheinlichsten erscheint.

6.3. Zeitaufgelöste Messungen

Nachdem den MnCrS-Systemen in Kapitel 6.2 eine gute Probenqualität attestiert werden konnte, stehen auch für diese Materialien, die für das MnS eingesetzten optischen Verfahren zur Verfügung. Dieser Abschnitt befasst sich daher mit der zeitaufgelösten Spektroskopie der charakteristischen Emissionsbanden, insbesondere der Mangan 3d- sowie der Chromlumineszenz. Analog zu den Messungen an den MnS-Schichten werden dafür bei 10 K die Spektren der einzelnen Emissionsbanden zu verschiedenen Zeiten nach der Laseranregung aufgenommen, um so anschließend mit Hilfe einer spektralen Integration über das Maximum der charakteristischen Linien die Transienten zu extrahieren. Auch bei diesen Messungen kam der Nd:YAG-Laser mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm) zum Einsatz. Beginnend mit der Manganlumineszenz, zeigt Abbildung 6.6 a) eine logarithmische Darstellung der normierten Transienten der MnCrS-Filme für

die entsprechende Emission um 2.1 eV. Erstaunlicherweise lassen die Messwerte dabei keinen signifikanten Unterschied in ihrem Abklingverhalten erkennen. Der Vergleich mit der Abklingkurve des nahezu dimensionsäquivalenten 8.3 nm dicken MnS-Films in Abbildung 6.6 b) offenbart sogar ein identisches Verhalten der entsprechenden Transienten. Übertragen auf das in Kapitel 5.3.1 vorgestellte Diffusionsmodell bedeutet dies, dass durch den Einbau von Chrom keine Änderung der Energiemigration bzw. -diffusion der Anregung in dem Mangansubsystem auftritt.

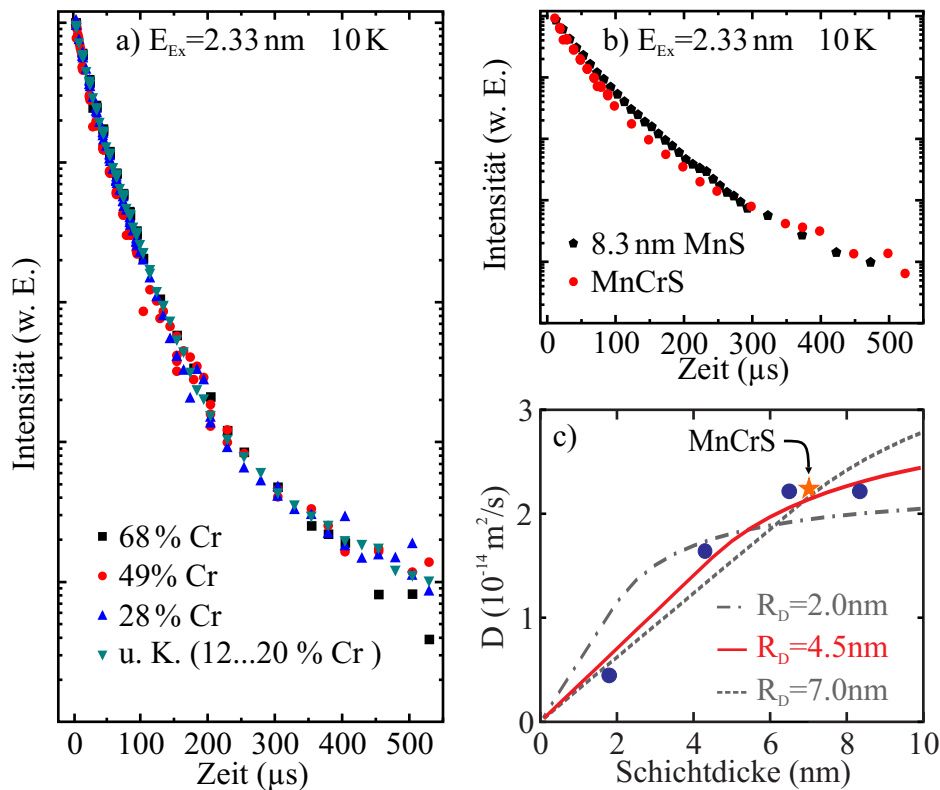


Abbildung 6.6.: a) Die Abklingkurven der Manganemission der MnCrS-Filme zeigen keine Abhängigkeit von der Chromkonzentration, was für eine gleichbleibende Energiewanderung bzw. -diffusion im Mangansubsystem spricht. b) Zudem ist auch kein Unterschied dieser Transienten im Vergleich mit dem Abklingverhalten der Emission einer nahezu dickenäquivalenten MnS-Schicht (8.3 nm Schichtdicke) zu erkennen. c) Der Umstand, dass bei den Transienten der MnCrS-Proben kein Konzentrationsquenching zu erkennen ist, führt zu einer Kompletzierung der für die MnS-Schichten aufgestellten Dickenabhängigkeit der Diffusionskonstanten.

Da aber mit steigendem Chrom- respektive abnehmendem Mangangehalt eine aufgrund des reduzierten Emissionsquenching auftretende Unterdrückung der Energiediffusion zu erwarten wäre, ist ein solcher Befund zunächst unerwartet. Jedoch konnte O. Goede et al. [28] am Beispiel der Manganemission von (Zn, Mn)- bzw. (Cd, Mn)-Chalkogeniden zeigen, dass dort bereits eine energiemigrationsbedingte dramatische Abnahme der effektiven Lebensdauern des Mangans von 1 bis 40 % Mangangehalt auftritt. Übertragen auf das $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}$ -System mit Chromanteilen zwischen 20 und 70 % bzw. einem Man-

gehalt von 80 bis 30 % bewegt man sich also in einem ähnlich hohen Konzentrationsregime wie bei den von O. Goede et al. untersuchten hochdotierten Proben, sodass bei den Messungen in Abbildung 6.6 a) im Endeffekt eine identische Energiediffusion für das beobachtete Abklingverhalten sorgt. Im Hinblick auf das in Kapitel 5.3.3 entwickelte Modell zur Beschreibung der Dickenabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D , die mit Hilfe einer Anpassung der Gleichung (5.8) (Kap. 5.3.1) an die Messkurven gewonnen wurden, liefert die Beobachtung eines im Vergleich zu dem 8.3 nm dicken MnS-Film identischen Abklingverhaltens der Manganemission des MnCrS einen weiteren Messpunkt in der dort aufgestellten Schichtdickenreihe. In Abbildung 6.6 c) ist daher neben den Diffusionskonstanten der MnS-Schichten stellvertretend für die MnCrS-Filme ein weiterer Wert eingetragen, wobei dabei aufgrund der Ergebnisse in Kapitel 6.1 eine Korrektur der entsprechenden Probendicke vorgenommen wurde. Mit dieser zusätzlichen Diffusionskonstante wird also das Modell aus Kapitel 5.3.3, aus dem ein kritischer Diffusionsradius $R_D = 4.5$ nm hervorgeht, komplettiert. Eine weitere Diffusionskonstante, die formal von dem 13.8 nm dicken MnCrS-Film (HWA1843) herrührt, ist bei der Darstellung in Abbildung 6.6 aus Übersichtsgründen nicht aufgeführt.

Während die Extraktion der Abklingkurven der Manganlumineszenz problemlos durchgeführt werden kann, erschwert das Spektrum im niederenergetischen Bereich (s. Abb. 6.2 a)) der MnCrS-Proben mit einer Vielzahl an überlagerten Emissionslinien die Auswertung der zeitaufgelösten Messungen. Abbildung 6.7 a) auf Seite 116 zeigt die Spektren einer solchen zeitaufgelösten Messung an der $\text{Mn}_{0.51}\text{Cr}_{0.49}\text{S}$ -Probe (HWA1850) aufgenommen bei 10 K ($E_{\text{Ex}} = 2.33$ eV) für einige kurze Zeiten im ns-Bereich sowie für 5 μs nach der Anregung. Dort ist zu erkennen, dass die zu der GaAs gehörende Schulter um 1.5 eV, welche leicht rot verschiebt, bereits nach 100 ns nicht mehr detektierbar ist. Aufgrund dieses schnellen Abfalls treten die charakteristischen Banden bei 900 und 830 nm mit zunehmender Dauer nach der Laseranregung als definierte Linien auf, deren Abklingverhalten somit nach 100 ns problemlos ausgewertet werden kann. Neben den daraus extrahierten normierten Abklingkurven der jeweiligen Banden, die in Abbildung 6.7 b) und c) (s. Seite 116) zusammengefasst sind, ist zusätzlich zu Vergleichszwecken noch die Abklingkurve der Manganlumineszenz gezeigt. Die dem Chrom zugeschriebene Emissionslinien bei 1.38 eV (900 nm, Cr-PL) zeigt in dieser logarithmischen Darstellung, ähnlich wie die Manganlumineszenz, keine Abhängigkeit von der Chromkonzentration, sodass auch hier von einer gleichbleibenden Energiewanderung ausgegangen werden kann. Im Vergleich zu der Manganemission scheint der Chromübergang eine wesentlich kürzere effektive Abklingzeit zu besitzen, da in dem in Abbildung 6.7 b) (s. Seite 116) dargestellten Zeitregime von 1 μs keine zeitliche Abnahme der Mangan 3d-Transiente zu erkennen ist. Eine Anpassung des Diffusionsmodells aus Gleichung (5.8) (Kap. 5.3.1) an den Zeitverlauf der Chromemission (Abb. 6.7 c)) bei dem einschließlich des Förster-Radius $R_0 = 4.85$ nm auf die aus Kapitel 5.3.3 bekannte Killerzentrenkonzentration $c_{\text{Killer}} = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($c_{\text{Killer}}/c_0 = 7.5$) sowie einer aus Messungen an ZnS:Cr bekannten Lebensdauer $\tau_{\text{Cr}} = 1.8$ ms der Chromzustände [123] zurückgegriffen wird, liefert eine Diffusionskonstante von $D = 2.7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Diese ist im Vergleich zu den Konstanten der MnS-Proben um das 60-Fache größer und spiegelt somit das in Abbildung 6.7 b) (s. Seite 116) beobachtete schnelle Abklingen der Emission wieder. Jedoch ist dabei festzuhalten, dass der zum Mangan identische Förster-Radius im Hinblick auf ein solch schnelles Abklingverhalten eventuell zu klein gewählt ist, da von einem sehr

effektiven nichtstrahlenden Transfer zu den Killerzentren ausgegangen werden muss. Die Abklingkurven der Manganionen auf Zwischengitterplätzen (Mn Zg-PL, Abb. 6.7 c)) hingegen zeigen eine leichte Abhängigkeit mit dem Chromgehalt. Konkret ist dort ein schnelleres Abklingen der Emission hin zu hohen Chromkonzentrationen zu erkennen, das im Wesentlichen durch leichte Diskrepanzen in der Energiediffusion dieses Systems geschuldet ist. Ein Vergleich des Abklingverhaltens der 830 nm-Emissionsbande mit der entsprechenden Transienten der „gelben“ Manganlumineszenz offenbart allerdings einen nahezu parallelen Verlauf der Kurven zu späteren Zeiten nach der Anregung.

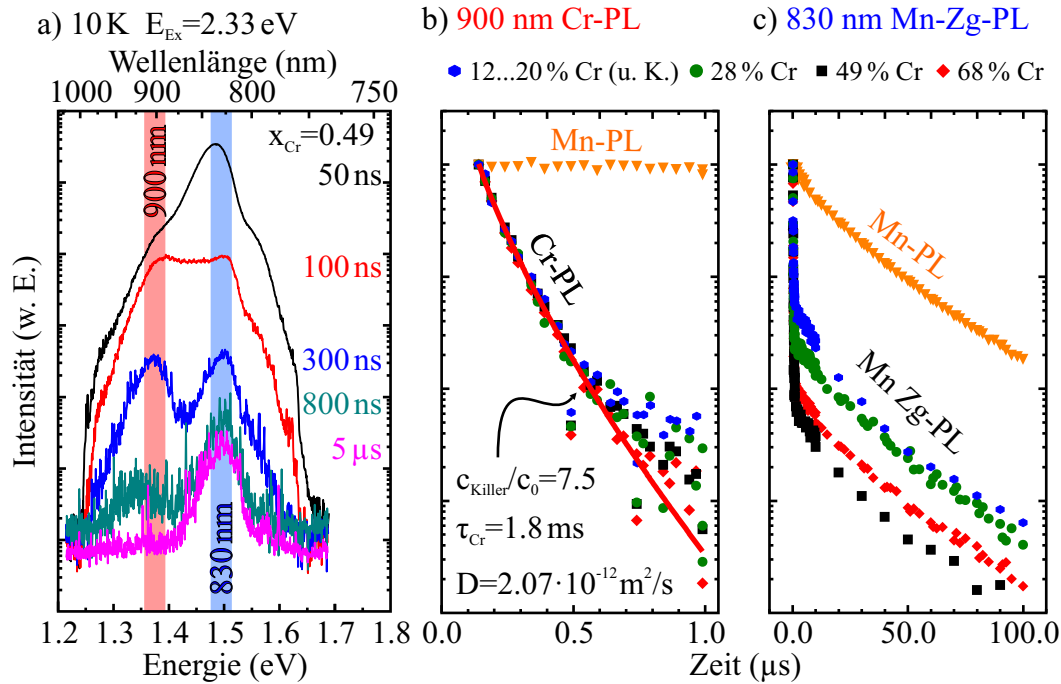


Abbildung 6.7.: a) Die niederenergetischen Spektren der MnCrS-Proben (exemplarisch gezeigt für den Film mit 49 % Chromgehalt) zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung ($E_{\text{Ex}} = 2.33 \text{ nm}$), aufgenommen bei 10 K, erlauben nach etwa 100 ns die explizite Auswertung des Abfalls der charakteristischen Emissionsbandenintensität bei 900 nm (Cr-PL) und 830 nm (Mn Zg-PL), da in dieser Zeit die GaAs-Emission zu großen Teilen abgeklungen ist. b) Die daraus extrahierten Transienten der Chromemissionen zeigen analog zu der des Manganübergangs keine Konzentrationsabhängigkeit und können mit dem bekannten Diffusionsmodell angepasst werden. c) Die Abklingkurven der Manganstörstellenemission hingegen offenbaren einen Unterschied im Abklingverhalten, der überwiegend durch leichte Änderungen der Energiediffusion zu kurzen Zeiten bestimmt ist. Für spätere Zeiten jedoch folgen die Transienten dem Manganemissionsabklingen.

Da dieser Teil der Kurve von der intrinsischen Lebensdauer des Mangans (τ_{Mn}) bestimmt ist, kann zunächst von einer identischen Lebensdauer der Zwischengitteremission ausgegangen werden. Auffallend bei dem Abklingverhalten in Abbildung 6.7 c) ist jedoch der dramatische Abfall der Intensität zu kurzen Zeiten nach der Anregung, der eventuell im Gegensatz zu den Transienten der „gelben“ Manganlumineszenz für einen

äußerst effizienten nichtstrahlenden Energietransferprozess spricht. Um diesen Sachverhalt genauer untersuchen zu können, sind exemplarisch in Abbildung 6.8 noch einmal die gesamten normierten Transienten der MnCrS-Schicht mit einem Chromgehalt von 28 % zusammengefasst. Bei der logarithmischen Darstellung der Messwerte bis zu $1\ \mu\text{s}$ nach der Anregung ist zunächst zu erkennen, dass ab etwa 400 ns die Transiente der Zwischengitteremission (830 nm-PL) von der intrinsischen Lebensdauer des Mangans bestimmt wird.

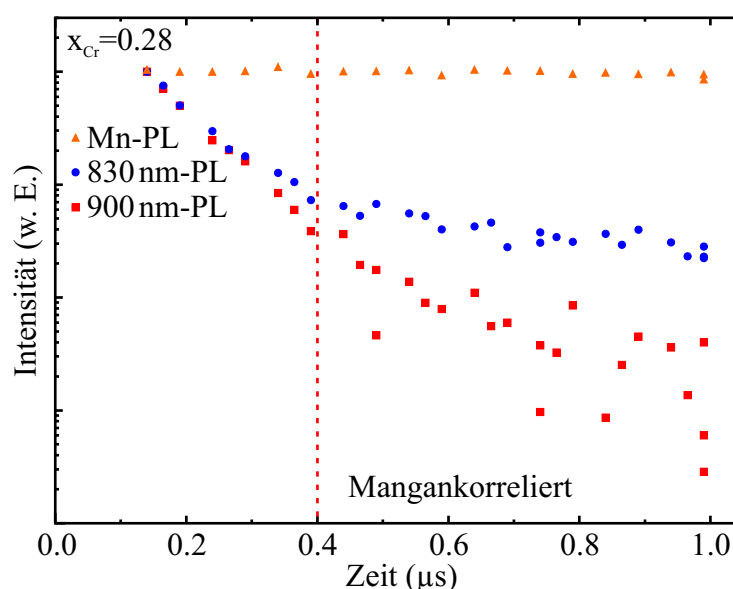


Abbildung 6.8.: Im Vergleich zeigen die Abklingkurven der verschiedenen charakteristischen Banden des MnCrS Spektrums der Probe mit 28 % Chrom, dass die 830 nm-PL für lange Zeiten nach der Anregung (ab 400 ns) der Transienten der Mn-PL folgt, während für kurze Zeiten bei dieser ein ähnlich schnelles Abklingen wie bei der Chromemission vorliegt. Ein solcher Sachverhalt ist zum einen durch eine effektive Energiewanderung zu nichtstrahlenden Zentren oder zum anderen durch eine im Vergleich zu den Zuständen des Mangans auf tetraedrischen Gitterplätzen (Mn-PL) wesentlich kürzeren intrinsischen Lebensdauer der Lumineszenz bei 830 nm zu erklären.

Für den Zeitraum von 150 bis 400 ns jedoch zeigt die 830 nm-Kurve ein im Vergleich zu der Chromemission ähnlich schnelles Abklingverhalten. Daher kann neben einem effektiven Energietransfer in dem System der Manganionen auf Zwischengitterplätzen, dem beobachteten Abklingverhalten auch eine im Vergleich zu der „gelben“ Emission wesentlich kürzere intrinsische Lebensdauer zugrunde liegen, sodass die eigentliche Emission bei 830 nm bereits nach einigen 100 ns vollständig abgeklungen ist und aufgrund eines Energietransfers aus dem System der Manganionen in einer tetraedrischen Umgebung (Mn-PL) nur noch das Abklingen der „gelben“ Lumineszenz beobachtet wird.

6.4. Magnetische Eigenschaften

Nach der Beleuchtung der optischen Eigenschaften des MnCrS insbesondere im Hinblick auf die internen d-Übergänge des Mangans bzw. des Chroms soll in diesem abschließenden Kapitel noch kurz auf erste Ergebnisse die magnetischen Eigenschaften betreffend eingegangen werden. Wie schon mehrfach angedeutet ist MnCrS ein Kandidat für ein sogenanntes Halbmetall („half-metal“) [119, 130], bei dem aufgrund einer spinabhängigen Bandstruktur, hervorgerufen durch die Chromzustände, für eine bestimmte Ausrichtung des Elektronenspins ein metallischer Charakter (verschwindende Bandlücke) auftritt. Für die andere Orientierung der Spins findet man jedoch eine Energielücke und damit halbleitende Eigenschaften. Interessanter jedoch ist die Untersuchung des Einflusses des durch die Cr^{2+} -Ionen eingebrachten anderen Moments auf die magnetische Ordnung, da durch dieses ähnlich wie bei den Ferriten antiferromagnetisch gekoppelte Untergitter mit unterschiedlich großen Magnetisierungen etabliert werden können, sodass eine ferrimagnetische Phase auftritt. Daher werden im Hinblick auf ein solches Phänomen in den folgenden Abschnitten 6.4.1 und 6.4.2 Ergebnisse von spektroskopischen sowie von SQUID-Untersuchungen diskutiert.

6.4.1. Spektroskopische Untersuchungen

Für die optische Untersuchung der magnetischen Eigenschaften des MnCrS wird analog zu der temperaturabhängigen Messungen der Manganlumineszenz des Mangansulfids vorgegangen. Einige exemplarisch dafür aufgenommene Spektren zu verschiedenen Temperaturen der MnCrS Proben mit einem Chromgehalt von 28 bzw. 68 % sind in Abbildung 6.9 a) und b) dargestellt. Bei dieser Zusammenstellung der normierten Emissionslinien, aufgenommen mit einer Anregungsenergie von 2.33 eV (532 nm), ist zu erkennen, dass die Manganemission der MnCrS-Schicht mit einer Konzentration von 28 % Chrom eine zu dem Mangansulfid analoge Temperaturentwicklung aufweist, während die Spektren der $\text{Mn}_{0.32}\text{Cr}_{0.68}\text{S}$ -Probe mit zunehmender Temperatur lediglich zu niedrigeren Energien verschieben. Ein solcher Trend ist jedoch, wie die Zusammenfassung der übrigen Temperaturverläufe des Manganübergangs der einzelnen Filme in Abbildung 6.10 a) auf Seite 120 zeigt, einzig und allein charakteristisch für die Probe mit der höchsten Chromkonzentration. Die Daten der übrigen Schichten lassen im Vergleich zu reinem MnS vielmehr eine Zunahme des magnetischen Phasenübergangs mit steigendem Chromgehalt erkennen. Mit Hilfe der Anpassung einer Parabel an die entsprechenden Temperaturminima (s. Abb. 6.10 a)), kann auch bei den vorliegenden MnCrS-Systemen die Übergangstemperatur von einem magnetisch geordneten in einen paramagnetischen Zustand mit einer Messunsicherheit von ± 2 K bestimmt werden. Abbildung 6.10 b) (s. Seite 120) zeigt die daraus extrahierten Temperaturen T_N in Abhängigkeit der Chromkonzentration x_{Cr} , wobei dabei für die Schicht mit einem unbekannten Chromgehalt der aus Kapitel 6.2 bestimmte Konzentrationsbereich von 12 bis 20 % angenommen wird. Im Folgenden gilt es also die Herkunft dieser charakteristischen Abhängigkeit aber auch den oben angedeuteten Unterschied des $\text{Mn}_{0.32}\text{Cr}_{0.68}\text{S}$ -Films im Vergleich zu den übrigen Proben zu thematisieren. Im Hinblick auf die immens hohen Chromkonzentrationen der MnCrS-Systeme ist es zunächst ratsam die Eigenschaften des Chromsulfids genauer

zu beleuchten. Verschiedene Untersuchungen [131, 132] theoretischer sowie experimenteller Natur an $\text{CrS}_{1-x}\text{Se}_x$ bzw. ähnlichen Verbindungen attestieren CrS eine natürliche hexagonale NiAs-Struktur und das Auftreten einer antiferromagnetischen Phase bei 450 K.

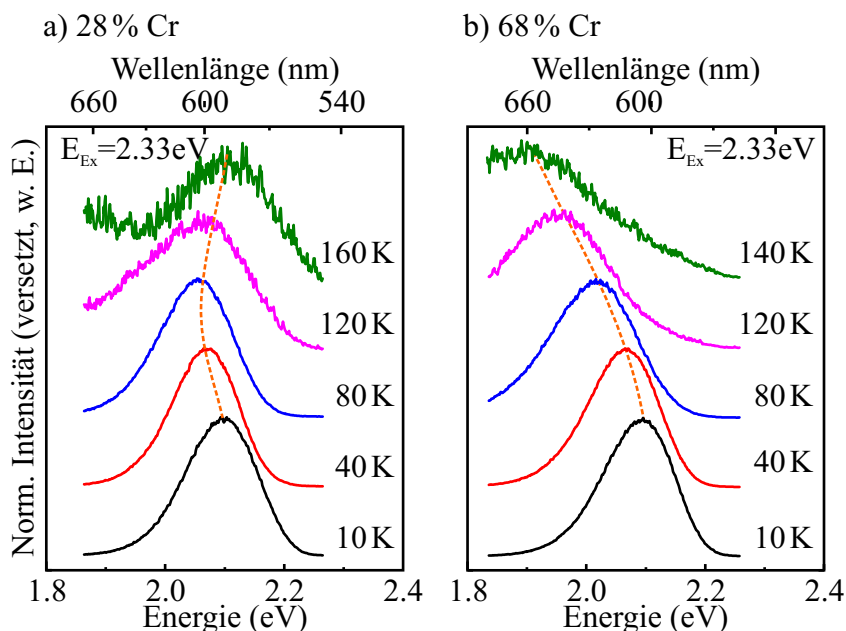


Abbildung 6.9.: a) Die Manganemission der 28%-igen MnCrS-Schicht zeigt das von den MnS-Proben bekannte Temperaturverhalten. b) Bei der Lumineszenz des MnCrS-Films mit 68 % Chrom hingegen ist mit steigender Temperatur nur eine Verschiebung zu niedrigeren Energien festzustellen, sodass dort von einer leichten Deformation der Probenstruktur oder auch einer hohen Übergangstemperatur ausgegangen werden kann.

Zusammen mit der Tatsache, dass sich auch das Anregungsspektrum der MnCrS-Schicht mit 68 % Chrom in Abbildung 6.3 leicht von den anderen unterscheidet, erhärtet sich der Verdacht, dass bei dieser Probe in einigen Teilen eine NiAs-Struktur vorliegen könnte, bei der ein magnetischer Phasenübergang tatsächlich erst bei hohen Temperaturen auftritt. Ebenso Wahrscheinlich ist natürlich auch die Tatsache, dass aufgrund der drastischen Zunahme der Übergangstemperaturen mit der Chromkonzentration in Abbildung 6.10 b) (s. Seite 120) der zu erwartende magnetische Phasenübergang der MnCrS-Schicht mit 68 % Chromgehalt bei einer sehr hohen Temperatur angesiedelt ist, die außerhalb des Messbereiches der verwendeten optischen Methode liegt. Geht man also bei den vorliegenden Materialsystemen von Zinkblende-Strukturen aus, gilt es immer noch den Grund für die gemessene Zunahme der Néel-Temperatur zu finden (Abb. 6.10 b)). Ausgehend von den im Periodensystem der Elemente aufgeführten kovalenten Radien 161 pm bzw. 139 pm von Mangan und Chrom ist bei dem Einbau von Cr^{2+} -Ionen in den Wirtskristall MnS prinzipiell eine Verringerung der Gitterkonstante und damit eine Steigerung des tensilen biaxialen Zugs zu erwarten. Allerdings führt eine solche Änderung der Verspannung nach den Ausführungen in Kapitel 5.4.1 zu einer effektiven Reduktion der Phasenübergangstemperatur. Die Ursache für die Steigerung der Néel-Temperatur ist also eher in dem vorgeschlagenen mit der Chromkonzentration zunehmenden ferrimagnetischen

Charakter der Zinkblende-Strukturen bzw. in den verschiedenen Kopplungen der magnetischen Ionen zu suchen. Laut der theoretischen Betrachtung von N. H. Long et al. [119] wird der ferrimagnetische Zustand des MnCrS durch das Zusammenspiel von antiferromagnetisch gekoppelten Mn-Mn- bzw. Mn-Cr-Ionen sowie ferromagnetisch gekoppelten Cr-Cr-Paaren hervorgerufen.

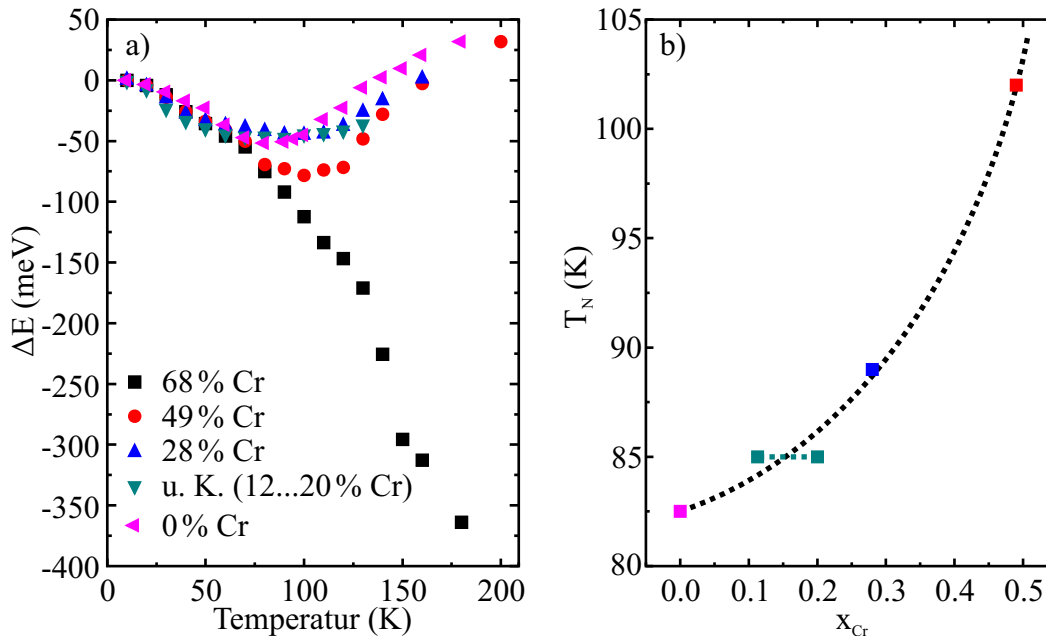


Abbildung 6.10.: a) Die Zusammenfassung des Temperaturtrends der MnCrS Manganlumineszenz offenbart eine Zunahme der magnetischen Phasenübergangstemperatur mit steigendem Chromgehalt, wobei dabei kein charakteristisches Minimum bei den Daten der 68%-igen Probe zu erkennen ist. b) Die extrahierten Néel-Temperaturen (T_N) in Abhängigkeit der Chromkonzentration (x_{Cr}) zeigen ein stetiges Anwachsen, das durch den zunehmenden ferrimagnetischen Charakter der Proben hervorgerufen wird [119]. Im Hinblick auf den Trend der Übergangstemperaturen ist bei der $Mn_{0.32}Cr_{0.68}S$ -Probe von einem sehr hohen Wert für T_N auszugehen, der außerhalb des Messbereiches des optischen Verfahrens angesiedelt ist.

Da nun dieser ferromagnetische Einfluss mit dem Einbau von weiterem Chrom an Dominanz gewinnt, konnte von N. H. Long et al. [119] mit Hilfe der Molekularfeldnäherung eine dramatische Zunahme der ferrimagnetischen Übergangstemperatur berechnet werden. Übertragen auf die vorliegenden Mangansulfidschichten, kann also eventuell davon ausgegangen werden, dass dort ebenfalls eine ferrimagnetische Phase vorliegt, deren Zunahme mit der Chromkonzentration mit Hilfe der optischen Messung detektiert werden kann und sich in dem Trend, der in Abbildung 6.10 b) gezeigt ist, widerspiegelt.

6.4.2. SQUID-Untersuchungen

Auch bei den MnCrS-Proben wird zu Vergleichszwecken in diesem Abschnitt auf die Ergebnisse magnetischer Untersuchungen eingegangen, die sich jedoch im Wesentlichen auf die Messung der Magnetisierung mit Hilfe des SQUID-Magnetometers (Lehrstuhl Experimentalphysik V, Universität Augsburg) beschränken. Zur Bestimmung der entsprechenden Signale werden die Schichtsysteme, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, in einem definierten externen Magnetfeld, das parallel zur Probenoberfläche anliegt ($B \perp z$), unter Variation der Temperatur von 10 bis 300 K untersucht. Eine Auswahl der mit dieser Technik gewonnenen Magnetisierungskurven der verschiedenen MnCrS-Schichten ist in Abbildung 6.11 auf Seite 122 gezeigt. Da dort das SQUID-Signal für die verwendeten Magnetfelder von 0.05 bzw. 0.1 T bei unterschiedlichen Werten angesiedelt ist, beschreiben die y-Achsen der Graphen unter Berücksichtigung der Größenverhältnisse jeweils eines dieser externen Felder. Während dadurch also die Vergleichbarkeit der Signalstärke innerhalb der Messung einer Probe gewährleistet wird, ist dies aufgrund der enormen Unterschiede zwischen den einzelnen Schichten nicht mehr der Fall. Eine solche Untersuchung der Signale ist jedoch eher zweitrangig, da im Einzelnen die verschiedenen Phasenübergänge von Interesse sind.

Ein Blick auf die Messdaten in Abbildung 6.11 (s. Seite 122) verrät, dass in der Tat für die einzelnen Chromkonzentrationen eine Vielzahl an Anomalien auftreten. Beginnend bei dem MnCrS-Film mit einem unbekannten Chromgehalt ($12 \dots 20\%$, Abb. 6.11 a)), erkennt man insbesondere für die 0.05 T-Messung einen antiferromagnetischen Phasenübergang bei $T_N = (88.7 \pm 10)$ K aber auch eine für Ferromagnete typische Zunahme der Magnetisierung bei $T_C = (53.8 \pm 10)$ K. Die Magnetisierungskurve des $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{S}$ -Films in Abbildung 6.11 b) zeigt analoge Übergänge, die jedoch im Vergleich zu den Daten der Probe mit einer unbekannten Chromkonzentration bei höheren Temperaturen angesiedelt sind. Die Messungen an den MnCrS-Filmen mit einem höheren Chromgehalt (Abb. 6.11 c) und d)) hingegen offenbaren nur noch die ferromagnetische Phase, wobei dort insbesondere die Magnetisierung der Probe mit 49 % (Abb. 6.11 c)) einen scharfen ferromagnetischen Anstieg aufweist, während die Daten des $\text{Mn}_{0.32}\text{Cr}_{0.68}\text{S}$ -Films (Abb. 6.11 d)) eine „ausgeblichene“ ferromagnetische Komponente zeigen, die jedoch im Vergleich zu der Messung in Abbildung 6.11 c) bei einer höheren Temperatur angesiedelt ist. Dabei ist das im Vergleich zu der $\text{Mn}_{0.51}\text{Cr}_{0.49}\text{S}$ -Probe schwächere Signal der Schicht mit 68 % Chromanteil eventuell erneut als ein Hinweis auf eine nicht mehr intakte Probenstruktur zu werten.

Tabelle 6.2.: Phasenübergangstemperaturen des MnCrS-Materialsystems für verschiedene Chromkonzentrationen

Probe	Chromgehalt	T_N (K)	T_C (K)
HWA1500	0 %	88.7 ± 10	-
HWA1857	12...20 % (u.K.)	93.8 ± 10	53.8 ± 10
HWA1854	28 %	121.7 ± 10	63.8 ± 10
HWA1850	49 %	-	89.8 ± 10
HWA1843	68 %	-	113.8 ± 10

Tabelle 6.2 umfasst neben den Übergangstemperaturen, die aus den Magnetisierungs-

kurven in Abbildung 6.11 extrahiert werden konnten, auch die aus den Messungen in Kapitel 5.6.1 bestimmte Néel-Temperatur (T_N) des 8.3 nm dicken MnS-Films.

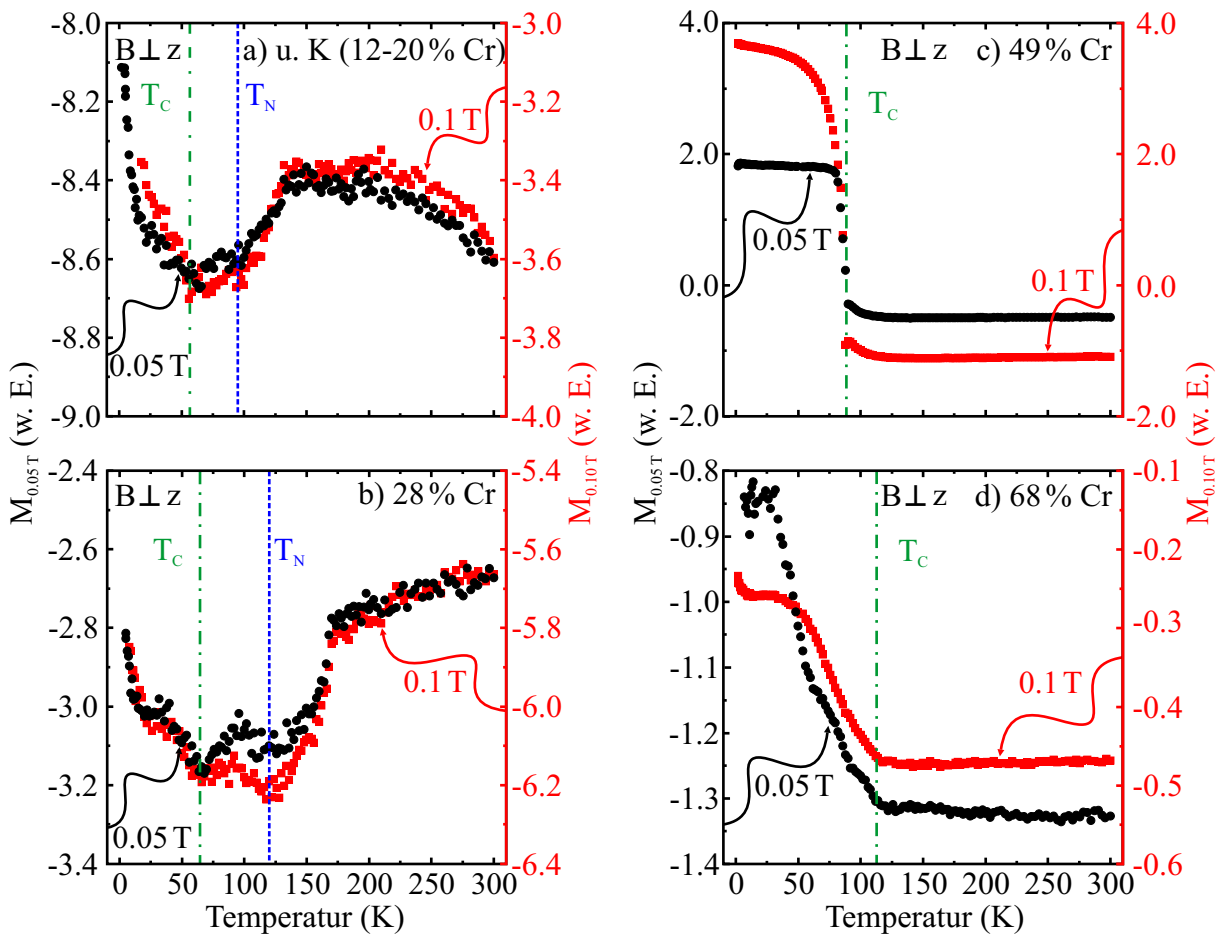


Abbildung 6.11.: Die Magnetisierung der einzelnen MnCrS-Schichten, die jeweils für parallel zur Oberfläche angelegte externe Magnetfelder von 0.05 und 0.1 T dargestellt sind, offenbaren a) beginnend bei der mit „u.K.“ (12...20 %) gekennzeichneten Probe zwei Phasen, eine ferromagnetische bei $T_C = (53.8 \pm 10)$ K sowie eine antiferromagnetische bei $T_N = (93.8 \pm 10)$ K. Diese können der Koexistenz entsprechender Cr-Cr- bzw. Mn-Mn-Kopplungen in dem Materialsystem zugesprochen werden. b) In der Magnetisierung des $\text{Mn}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{S}$ -Films sind solche Anomalien ebenfalls zu beobachten. Dabei fällt jedoch eine Verschiebung der Übergänge zu höheren Temperaturen auf. c) Mit zunehmender Chromkonzentration gewinnt die ferromagnetische Komponente an Dominanz, sodass bereits bei 49 % Chrom kein antiferromagnetischer Anteil mehr zu erkennen ist. d) Mit zunehmendem Chromgehalt nimmt die Übergangstemperatur der ferromagnetischen Komponente zu, bis sie bei dem MnCrS-Film mit einer Chromkonzentration von 68 % einen Wert von $T_C = 113.8$ K erreicht.

Diese zusammengefassten Werte für T_N und T_C sind noch einmal in Abbildung 6.12 illustriert, wobei dabei erneut für die mit „u.K.“ gekennzeichnete Probe eine Chromkonzentration von 12 bis 20 % angenommen wird. In der Darstellung gegen die Chrom-

konzentration, bei der für das reine MnS T_C auf null gesetzt ist, ist zu erkennen, dass insbesondere der Trend der Néel-Temperatur also des Übergangs von einem antiferro- in einen paramagnetischen Zustand im Rahmen der Messunsicherheit (± 10 K) die im vorangegangenen Abschnitt (Kap. 6.4.1) ermittelte Zunahme von T_N bestätigt. Somit bleibt abschließend noch die Frage nach dem Ursprung der ferromagnetischen Komponente. Offensichtlich gewinnt diese mit zunehmendem Chromgehalt gegenüber dem antiferromagnetischen Zustand an Dominanz, bis zu einem Punkt, bei dem Letzterer von dem SQUID-Magnetometer nicht mehr detektiert wird. Führt man sich jedoch erneut die Arbeit von N. H. Long et al. [119] vor Augen, kommt man zu der Erkenntnis, dass die ferromagnetische Phase eventuell zu dem ferrimagnetischen Zustand gehört.

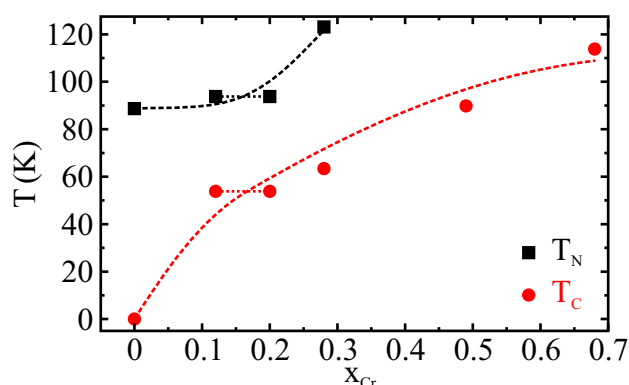


Abbildung 6.12.: Die aus den MnCrS Magnetisierungskurven extrahierten Werte für T_N und T_C der antiferro- bzw. ferromagnetischen Komponente offenbart einen Anstieg mit der Chromkonzentration x_{Cr} . Dabei spiegelt insbesondere der Trend von T_N das aus den optischen Untersuchungen bekannte Verhalten wider. Zudem lässt der Anstieg von T_C einen zunehmenden ferromagnetischen Charakter hin zur chemischen Randkomponente CrS in Zinkblende-Struktur vermuten.

Da laut N. H. Long et al. in den Zinkblende-Kristallen die Koexistenz einer ferro- sowie antiferromagnetischen Kopplung über die Chrom- bzw. Manganionen für den ferrimagnetischen Charakter des MnCrS verantwortlich ist, kann die gleichzeitige Detektion dieser Komponenten, von denen mit steigender Chromkonzentration die ferromagnetische Cr-Cr-Kopplung aufgrund sukzessiver Reduzierung des entsprechenden Kationenabstands als „Sieger“ hervorgeht, eventuell als Bestätigung für die entsprechende Theorie verstanden werden. In diesem Zusammenhang ist auch der in Abbildung 6.12 gezeigte Trend für T_C zu verstehen, da mit einer stärkeren magnetischen Kopplung auch eine Erhöhung der entsprechenden Übergangstemperatur einhergeht. Während CrS, als chemische Randkomponente ($x_{Cr} = 1$), in der bekannten NiAs-Struktur eine antiferromagnetische Ordnung ausbildet, liefert jedoch der in Abbildung 6.12 beobachtete Trend von T_C einen ersten Hinweis auf die Ausbildung einer ferromagnetischen Phase in der entsprechenden Zinkblende-Struktur des Chromsulfids.

Zusammenfassend kann man also mit Hilfe der SQUID-Anlage, die auch bei der MnCrS-Probencharge in ihrem Grenzbereich arbeitet und daher, ähnlich wie bei den MnS-Schichten, sehr sensitiv auf etwaige minimale Strukturvariationen reagiert, qualitativ die Ergebnisse aus den optischen Untersuchungen bestätigen. Allerdings scheint der dort

beobachtete Manganübergang aufgrund der Kopplung des Mangans nur eine effektive Sonde für den antiferromagnetischen Zustand zu sein. Zudem offenbart die Bestimmung der Magnetisierung in diesem Kapitel die Existenz einer durch die entsprechende magnetische Kopplung der Chromionen hervorgerufene ferromagnetische Phase, die eventuell analog zu der Untersuchung des Manganübergangs mit Hilfe einer temperaturabhängigen Messung der charakteristischen Chromemission adressiert werden kann.

7. Zusammenfassung

Manganchalkogenide, insbesondere die in dieser Arbeit untersuchten verschiedenen β -MnS-Verbindungen, bilden ein ideales Modellsystem für dreidimensionale Heisenberg-Antiferromagnete, da bei dieser Materialklasse die Elektronen der halb gefüllten 3d-Schale des Mangans, welche nicht an der chemischen Bindung beteiligt sind, jeweils ein maximales lokales magnetisches Moment von $5\mu_B$ bereitstellen, das über den Super-austauschmechanismus eine antiferromagnetische Ordnung vom Typ-III etabliert. Ein vorherrschendes Kristallfeld, hervorgerufen durch die benachbarten Anionen, sorgt zudem für eine Aufspaltung der entsprechenden Energieniveaus des 3d⁵-Zustandes, so dass diese Störung zusammen mit der Mischung von Orbitalen aufgrund der Lockerung des Spin- und Paritätsverbots interne d-d-Übergänge möglich macht, die mit Hilfe spektroskopischer Verfahren adressiert werden können. Die Beobachtung des im Falle der Manganionen ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ 3d-Übergangs offeriert damit einen optischen Zugang zu den magnetischen Eigenschaften der Manganchalkogenide. Auf Grundlage dieser Tatsache wurden in der vorliegenden Arbeit anhand von β -MnS-Filmen verschiedener Dicke sowie β -Mn_xCr_{1-x}S-Legierungen unter Zuhilfenahme spektroskopischer Techniken neben den Untersuchungen der optischen Eigenschaften der entsprechenden Manganemissionen auch extensive Studien den Magnetismus betreffend durchgeführt. Zu Vergleichszwecken kamen dafür auch magnetische Messungen mit Hilfe etablierter Verfahren (SQUID, ESR) zum Einsatz.

Beginnend mit den MnS-Filmen, zeigen die Spektren dieser Proben aufgrund ihrer Zinkblende-Struktur eine starke charakteristische Emissionsbande um 2.1 eV, die dem oben erwähnten ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ -Übergang des 3d-Systems in einer tetraedrischen Ligandenumgebung zugeordnet werden kann. Mit Hilfe eines Tanabe-Sugano-Diagramms gelang es mittels der Anregungsspektroskopie einzelne Manganübergänge zu klassifizieren, sodass dies als Bestätigung der bereits durch Röntgenbeugungsexperimente ermittelten Kristallstruktur herangezogen werden kann. Neben den Dauerstrichmessungen der Manganlumineszenz kam weiterhin die Technik der zeitaufgelösten Spektroskopie zum Einsatz, um einen Einblick in die entsprechenden Anregungsdynamiken zu erlangen. Interessanterweise offenbaren diese Messung eine Zunahme der effektiven Abklingzeit mit abnehmender Manganschichtdicke, das mit Hilfe eines Diffusionsmodells, welches auf dem bekannten Förster-Transfer (Dipol-Dipol-Austausch) aufbaut, in Form einer zunehmenden Diffusion der Energie im Mangansubsystem parametrisiert werden konnte. Analoge Vergleichsmessungen an MnS-Nanopartikel attestieren diesen jedoch ein komplett Gegenteiliges Verhalten. Während das Abklingverhalten der Nanopartikeln direkt von dem zunehmenden Störstellencharakter der Oberflächen beeinflusst wird, garantiert die Herstellung der Schichtsysteme mittels MBE sowie die spezielle „Sandwichform“ dieser aus umgebenden ZnSe-Schichten bei den MnS-Filmen einen verschwindenden Einfluss der Grenzflächen aufgrund der perfekten MnS-Oberfläche ohne strahlungslose

Störstellen, sodass dort die Intensitätsabnahme allein von den Diffusionskanälen zu Kilerzentren im Inneren des MnS bestimmt wird, die jedoch durch die Abnahme der Probendicke dezimiert werden. Dieser Mechanismus konnte mit Hilfe einer einfachen geometrischen Betrachtung modelliert werden, bei der im Wesentlichen die Diffusionswahrscheinlichkeit der Energie ausgehend von den betreffenden Manganionen proportional zu einer Kugeloberfläche mit dem Radius R_D , der Diffusionslänge, angenommen wird. In diesem Zusammenhang kann die Unterdrückung der Diffusion über das Mangansubsystem durch die Unterschreitung einer charakteristischen Schichtdicke, die durch $2R_D$ bestimmt ist, verstanden werden.

Überleitend zu eventuellen Einflüssen einer magnetischen Ordnung wurden zudem an ausgewählten Proben noch temperaturabhängige zeitaufgelöste Untersuchungen durchgeführt, jedoch konnte dort lediglich eine durch Phononen bestimmte Zunahme der Diffusion beobachtet werden. Allerdings zeigten temperaturabhängige Dauerstrichmessungen der charakteristischen Manganemission der Zinkblende- sowie einer NaCl-Struktur ein charakteristisches nicht-monotones Verhalten mit einem Energieminimum in der Übergangsenergie, das bei den entsprechenden Néel-Temperaturen der Materialien angesiedelt ist. Während die beobachtete Rotverschiebung ausgehend von niedrigen Temperaturen in der magnetisch geordneten Phase von der dort vorherrschenden Spinordnung bestimmt ist, wurde gezeigt, dass die Verschiebung zu hohen Temperaturen im Wesentlichen durch die Gitterausdehnung des Wirtskristalls hervorgerufen wird. Auf Grundlage dieser Erkenntnis gelang zusammen mit der Dickenabhängigkeit der Mangansulfidschichten erstmals ein Einblick in die magnetischen Eigenschaften dieser zweidimensionalen Heisenberg-Systeme. So wurde mit der einfachen Technik eine Zunahme der Phasenübergangstemperatur, die zudem noch von Verspannungseffekten überlagert ist, mit abnehmender Schichtdicke beobachtet. Dieser erste Hinweis auf ein magnetisch anisotropes Material bewahrheitete sich bei analogen temperaturabhängigen Untersuchungen der Manganlumineszenz in Gegenwart eines externen Magnetfeldes, das in verschiedenen Geometrien angelegt wurde. Konkret zeigt die Phasenübergangstemperatur als Funktion des Magnetfeldes einer dünnen 1.8 nm dicken Schicht ein Phasendiagramm, das für zweidimensionale Heisenberg-Antiferromagnete mit einer schwachen Ising-Typ-Anisotropie entlang der Probenwachstumsrichtung spricht. Für den dicksten Film (8.3 nm) ist dabei jedoch kein Einfluss des Magnetfeldes erkennbar, sodass dieser die Rolle eines isotropen dreidimensionalen Materials annimmt, das allerdings aufgrund der vorherrschenden tensilen Verspannung in den Schichtsystemen eine im Vergleich zu dem bulk-Material reduzierte Néel-Temperatur aufweist. Mit Hilfe der Elektronenspinresonanz an der zweidimensionalen 1.8 nm dicken MnS-Probe wurde bestätigend zu den optischen Untersuchungen gezeigt, dass dort eine magnetische Anisotropie entlang der Probenwachstumsrichtung vorliegt. Überraschenderweise attestierten die ESR sowie die SQUID-Untersuchungen dem 1.8 nm dicken Film neben einem antiferromagnetischen Phasenübergang eine weitere ferromagnetische Komponente. Da MnS keinerlei ferromagnetische Kopplung innehat, ist dieser Effekt ebenfalls dimensionsbedingt und könnte eventuell durch magnetische Momente an der Grenzfläche verursacht sein.

Da die Spektroskopie im Vergleich zu den magnetischen Messverfahren mit einer minimalen Anzahl an entsprechenden Momenten auskommt, sind neben den Manganchalkogeniden, sofern eine Emission der entsprechenden Ionen detektierbar ist, Studien an realen zweidimensionalen Systemen ohne jegliche Zwischenschichtwechselwirkung rea-

lisierbar. Ein solches Materialsystem ist das in dieser Arbeit untersuchte MnCrS, wobei dabei nicht der zweidimensionale Charakter der Proben mit einer im Wesentlichen identischen Dicke im Vordergrund stand, sondern vielmehr der Einfluss der zunehmenden Chromkonzentration auf die magnetischen und insbesondere auf die optischen Eigenschaften von Interesse waren. Das Spektrum der MnCrS-Legierungen zeigt neben der bekannten Manganemission weitere charakteristische Banden im infraroten, diese können einem Chromübergang bzw. einer Lumineszenz von Mangan auf Zwischengitterplätzen zugeordnet werden. Während bei der Manganlumineszenz von internen d-Übergängen ausgegangen werden kann, konnte die Herkunft der beobachteten chromkorrelierten Emission nicht vollständig geklärt werden. Unter Zuhilfenahme der Anregungsspektroskopie an der bekannten Manganemission gelang es jedoch auch bei der vorliegenden Probencharge eine eindeutige Zinkblende-Struktur nachzuweisen. Die zeitaufgelösten Spektroskopie der einzelnen Emissionsbanden lieferte einen weiteren Messpunkt zur Bestätigung des bei den MnS-Schichten aufgestellten Diffusionsmodells. Bei den magnetischen sowie optischen Untersuchungen des Magnetismus dieses ternären Materials zeigte sich eine eindeutige Zunahme der Néel-Temperatur mit steigendem Chromgehalt. Zudem ist bei den an MnCrS durchgeführten SQUID-Studien eine ferromagnetische Phase zu erkennen, die mit zunehmender Chromkonzentration an Dominanz gewinnt. Eine solche Koexistenz von zwei magnetischen Komponenten spricht für einen ferrimagnetischen Charakter des MnCrS, der aufgrund von ferromagnetischen Cr-Cr- sowie antiferromagnetischen Mn-Mn-Kopplungen auftritt und mit steigendem Chromgehalt in eine ferromagnetische Phase übergeht. Damit liefert die SQUID-Untersuchung im Hinblick auf CrS in Zinkblende-Struktur als chemische Randkomponente des MnCrS einen ersten wichtigen Hinweis auf eine ferromagnetische Ordnung in diesem Material.

Abschließend kann also festgehalten werden, dass insbesondere das Zusammenspiel der zu Verfügung stehenden optischen und magnetischen Verfahren im Hinblick auf die Charakterisierung verschiedenster Probeneigenschaften des Mangansulfids bzw. des Manganchromsulfids eine Vielzahl an interessanten und vor allem aufschlussreichen Ergebnissen lieferte, auf Grundlage dieser natürlich weitere Materialsysteme aus der Klasse der Manganchalkogenide untersucht werden können. Zudem ist aufgrund der heutigen Detektionstechnik sowie der effizienten Lumineszenz der entsprechenden magnetischen Ionen eine weitere Reduktion auf reale ein- bzw. nulldimensionale Systeme keine Utopie mehr.

A. Spektren der PLE-Anregungsquellen

Zur Untersuchung der Absorptions- bzw. der Anregungsbanden in den vorliegenden Systemen steht der in Kapitel 4.1.3 beschriebene Aufbau zur Verfügung. Im Gegensatz zu den übrigen optischen Verfahren, bei denen ein Laser zur Anregung verwendet wird, greift man dort auf das Spektrum einer Halogen- bzw. Xenonlampe zurück.

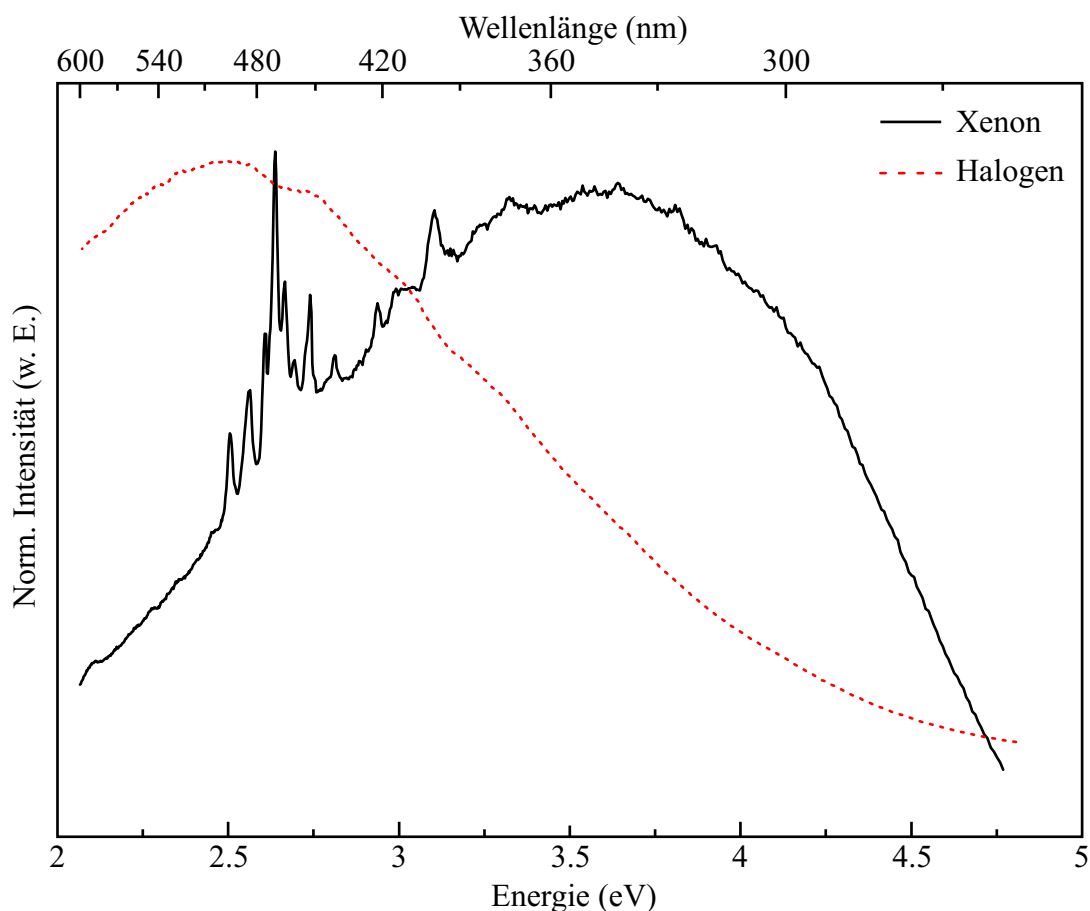


Abbildung A.1.: Die Spektren der verwendeten Anregungslampen (Xenon und Halogen) stellen im Hinblick auf die Untersuchung der Mangan 3d-Emission einen weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums von 2 bis 4.75 eV (620-260 nm) als Anregungslicht bereit. Die verschiedenen Lampencharakteristika insbesondere die spektrale Abhängigkeit der Intensitäten werden genutzt, um die gewonnenen PLE-Signale von diesen zu befreien.

Diese Art von Anregung hat zum Vorteil, dass im Hinblick auf die untersuchten Manganbanden mit Hilfe eines Monochromators ein weiter Bereich des elektromagnetischen

Spektrums von 2 bis 4.75 eV (620-260 nm) als Anregungsenergie bereit steht. Allerdings lassen die Spektren der verwendeten Lampen in Abbildung A.1 eine spektrale Abhängigkeit der Intensität erkennen, die sich natürlich auch in der Messung des PLE-Signals widerspiegelt. Aus diesem Grund sind die in dieser Arbeit aufgeführten Anregungsspektren durch Division des entsprechenden Lampenspektrums, das mit Hilfe einer Eichlampe von jeglichen Monochromatorartefakten befreit wurde, korrigiert. Zudem erlaubt der in Abbildung A.1 erkennbare Überlapp der Spektren die genauere Identifizierung eventueller PLE-Banden im Bereich von 2.6 eV, da dort die Xenonlampe einige scharfe Linien aufweist.

B. Kristallfeldrechnung

In Kapitel 5.2 wurde kurz auf die Kristallfeldtheorie eingegangen, jedoch ist dort gänzlich auf die Erläuterung elementarer Grundzüge dieser Methode verzichtet worden, die in diesem Abschnitt am Beispiel der d-Elektronen nachgeholt werden sollen. Beginnend bei einem einfachen 3d-Zustand, d.h. mit nur einem Elektron, bedeutet ein Kristallfeld, hervorgerufen durch die entsprechenden Liganden, eine Störung der entarteten d-Orbitale. Damit wird schnell deutlich, dass die Symmetrie des umgebenden Ligandenfelds unterschiedliche Auswirkung auf die Zustände haben muss, da die Orbitale selbst eine Ausrichtung besitzen. Ausgehend von den verschiedenen Wellenfunktionen bzw. ihrer Elektronendichten zeigen beispielsweise in einer oktaedrischen Umgebung die d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale in Richtung der Liganden während die übrigen d_{xy} , d_{xz} sowie d_{yz} -Niveaus zwischen diesen liegen.

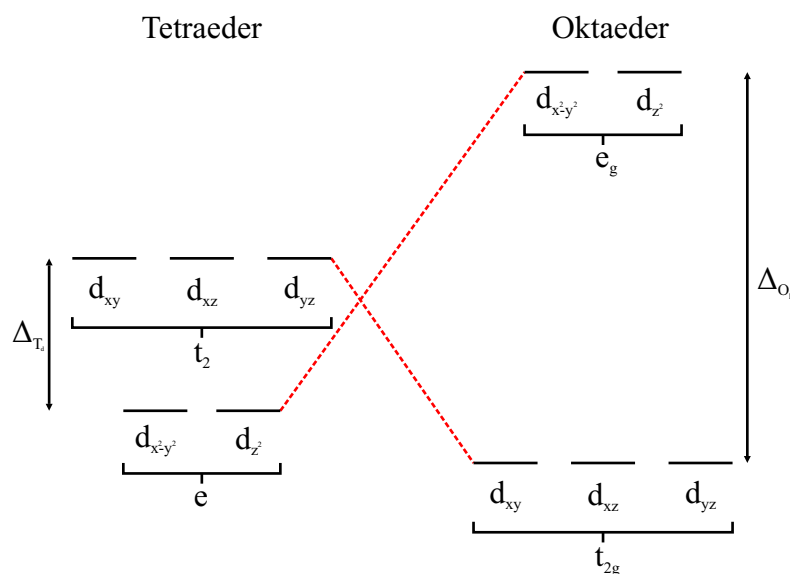


Abbildung B.1.: Die Symmetrie des Kristallfeldes entscheidet in der Eielektronennäherung über die Art der Aufspaltung der verschiedenen d-Niveaus. In einer oktaedrischen Umgebung findet man beispielsweise eine energetische Absenkung der t_{2g} - sowie eine Anhebung der e_g -Orbitale, aufgrund der Ausrichtung dieser im Vergleich zu den Liganden. In einer tetraedrischen Umgebung ist die Situation genau umgekehrt und man findet dort eine etwa halb so große Aufspaltung.

Aus diesem Grund findet man in einem oktaedrischen Komplex eine Aufspaltung in e_g - (e: zweifach entartet; g: gerade) bzw. t_{2g} -Zustände (t: dreifach entartet). Dabei zählt man die vom Ligandenfeld weniger beeinflussten Zustände d_{xy} , d_{xz} und d_{yz} zu den t -Orbitalen und d_{z^2} sowie $d_{x^2-y^2}$ zu den e -Niveaus. Die daraus resultierende Kristallfeld-

aufspaltung Δ ist in Abbildung B.1 für eine oktaedrische (O_h) sowie tetraedrische (T_d) Umgebung dargestellt. Bei dieser Illustration ist zu erkennen, dass bei Letzterer aufgrund einer anderen Kristallfeldsymmetrie im Gegensatz zu einer oktaedrischen Umgebung die e-Orbitale, deren Wellenfunktionen nicht mehr symmetrisch unter Inversion sind, energetisch abgesenkt werden. Zudem decken experimentelle Befunde dort auch noch eine etwa halb so große Aufspaltung der Zustände auf [71, 72, 133]. Diese Tatsache erklärt den in Gleichung (5.21) (s. Kap. 5.4.2) auftauchenden Proportionalitätsfaktor von $4/9$ ($Dq_{T_d} = 4/9 Dq_{O_h}$) zwischen den entsprechenden Kristallfeldern der beiden Anordnungen, wobei dabei für $\Delta_{O_h} = 10Dq$ gilt. Bei der Verallgemeinerung dieser Einelektronennäherung auf mehrere Ladungsträger steht man vor dem Problem, die Elektron-Elektron-Wechselwirkung einzubeziehen. Dafür bietet die Ligandenfeldtheorie eine Lösung, bei der solche Wechselwirkungen, wie bereits in Kapitel 5.2 erwähnt, in den Racah-Parametern vereint werden. Bevor jedoch konkret auf die aus dieser Theorie resultierenden Matrizen, die es zu diagonalisieren gilt, eingegangen wird, lässt die Abbildung B.1 noch die Frage nach der Besetzung der getrennten Orbital-Niveaus aufkommen. Tatsächlich muss man in diesem Zusammenhang zwischen einem sogenannten „High-Spin“ und „Low-Spin“ Zustand unterscheiden, der wie der Name schon vermuten lässt, auch einen Einfluss auf das magnetische Moment in solchen Verbindungen haben kann. In dem High-Spin Zustand, bei dem die Kristallfeldaufspaltung Δ kleiner als die Elektronenpaarungsenergie ist, findet man die verschiedenen Orbitale nach der Hund'schen-Regel mit je einem Elektron besetzt. Der Low-Spin Zustand hingegen kann auftreten, wenn die Kristallfeldaufspaltung größer als die Elektronenpaarungsenergie ist. Konkret ist es dort also aus energetischer Sicht von Vorteil vor der Besetzung der höher liegenden Niveaus Elektronen zu paaren, sodass im Endeffekt ein kleineres magnetisches Moment zurück bleibt. Da aber in tetraedrischen Komplexen, wie er im β -MnS vorliegt, Δ relativ klein ist, findet man dort ausschließlich den High-Spin-Zustand. Die Anwendung einer störungstheoretischen Rechnung von Y. Tanabe et. al. [69], und L. Orgel [70–72] erlaubt unter der Vernachlässigung jeglichen kovalenten Anteils die Formulierung entsprechender Matrizen, welche die Wechselwirkung der d-Elektronen mit Hilfe des Ligandenfeldes Dq parametrisieren.

Tabelle B.1.: T_1 und T_2 Energiematrizen der d^5 -Konfiguration in einem kubischen Kristallfeld [69]

${}^4T_1 ({}^4P, {}^4F, {}^4G)$			
$t^4({}^3T_1)e$	$-10Dq - 25B + 6C$	$-3\sqrt{3}B$	C
$t^3({}^2T_2)e^2({}^3A_2)$		$-16B + 7C$	$-3\sqrt{3}B$
$t^2({}^3T_1)e^3$			$10Dq - 25B + 6C$
${}^4T_2 ({}^4E, {}^4G, {}^4D)$			
$t^4({}^3T_1)e$	$-10Dq - 17B + 6C$	$\sqrt{6}B$	$4B + C$
$t^3({}^2T_1)e^2({}^3A_2)$		$-22B + 5C$	$-\sqrt{6}B$
$t^2({}^3T_1)e^3$			$10Dq - 17B + 6C$

Dabei beschreiben die in Tabelle B.1 aufgeführten Matrizen mit den Racah-Parametern B und C im Wesentlichen den Verlauf der niedrigsten angeregten Niveaus mit einer T_1

bzw. T_2 -Symmetrie. In Verbindung mit den kristallfeldunabhängigen Zuständen inklusive des Grundzustandes ${}^6A_1({}^6S)$ in Tabelle B.2 und der Diagonalisierung der obigen Matrizen erhält man beispielsweise durch Wahl der richtigen Racah-Parameter ($B = 50 \text{ meV}$, $C = 434 \text{ meV}$ [28]) das in Kapitel 5.2 gezeigte Tanabe-Sugano-Diagramm, wobei dabei der Grundzustand des $3d^5$ -Systems auf null gesetzt ist. Durch Anpassung der Racah-Parameter kann mit Hilfe dieser Matrizen auf analoge Weise auch das Kristallfeld einer oktaedrischen Umgebung parametrisiert werden.

Tabelle B.2.: Kristallfeldunabhängige d-Zustände

Zustand	Energiebeitrag
${}^6A_1({}^6S) (t^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2))$	$-35B$
${}^4A_1({}^4G) (t^3({}^4A_2)e^2({}^3A_2))$	$-25B + C$
${}^4A_2({}^4F) (t^3({}^4A_2)e^2({}^1A_1))$	$-13B + 7C$

Natürlich lässt die Ligandenfeldtheorie auch die Beschreibung höherer Zustände zu. Da diese jedoch im Wesentlichen für die optischen Eigenschaften nicht von Belang sind, wird hier auf die Beschreibung höher liegender Niveaus verzichtet.

Der in dem obigen Zusammenhang immer wieder auftauchende Parameter Dq , der im Experiment bestimmt werden kann, beschreibt im Übrigen ein Produkt aus dem empirischen Faktor D , welcher die Stärke des Ligandenfeldes parametrisiert, und q dem Integral über die normierte d-Radialwellenfunktion eines freien Ions.

C. Literaturverzeichnis

- [1] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*, Phys. Rev. B **39** (1989) 4828.
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices*, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 2472.
- [3] P. Sengupta, C. D. Batista, R. D. McDonald, S. Cox, J. Singleton, L. Huang, T. P. Papageorgiou, O. Ignatchik, T. Herrmannsdörfer, J. L. Manson, J. A. Schlueter, K. A. Funk, and J. Wosnitza, *Nonmonotonic field dependence of the Néel temperature in the quasi-two-dimensional magnet $[\text{Cu}(\text{HF}_2)(\text{pyz})_2]\text{BF}_4$* , Phys. Rev. B **79** (2009) 060409.
- [4] A. Orendáčová, E. Čížmár, L. Sedláková, J. Hanko, M. Kajňáková, M. Orendáč, A. Feher, J. S. Xia, L. Yin, D. M. Pajerowski, M. W. Meisel, V. Zeleňák, S. Zvyagin, and J. Wosnitza, *Interplay of frustration and magnetic field in the two-dimensional quantum antiferromagnet $\text{Cu}(\text{tn})\text{Cl}_2$* , Phys. Rev. B **80** (2009) 144418.
- [5] E. Čížmár, S. A. Zvyagin, R. Beyer, M. Uhlarz, M. Ozerov, Y. Skourski, J. L. Manson, J. A. Schlueter, and J. Wosnitza, *Magnetic properties of the quasi-two-dimensional $S = \frac{1}{2}$ Heisenberg antiferromagnet $[\text{Cu}(\text{pyz})_2(\text{HF}_2)]\text{PF}_6$* , Phys. Rev. B **81** (2010) 064422.
- [6] L. Onsager, *Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition*, Phys. Rev. **65** (1944) 117.
- [7] N. D. Mermin and H. Wagner, *Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in one- or two dimensional isotropic heisenberg models*, Phys. Rev. Lett. **17** (1966) 1133.
- [8] D. H. Lee, J. D. Joannopoulos, J. W. Negele, and D. P. Landau, *Discrete-symmetry breaking and novel critical phenomena in an antiferromagnetic planar (XY) model in two dimensions*, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 433.
- [9] A. Cuccoli, T. Roscilde, R. Vaia, and P. Verrucchi, *Field-induced XY behavior in the $S = \frac{1}{2}$ antiferromagnet on the square lattice*, Phys. Rev. B **68** (2003) 060402.
- [10] C. D. Lokhande, A. Ennaoui, P. S. Patil, M. Giersig, M. Muller, K. Diesner, and H. Tributsch, *Process and characterisation of chemical bath deposited manganese sulphide (MnS) thin films*, Thin Solid Films **330** (1998) 70.
- [11] D. Fan, X. Yang, H. Wang, Y. Zhang, and H. Yan, *Photoluminescence of MnS thin film prepared by chemical bath deposition*, Physica B **337** (2003) 165.

- [12] H. M. Pathan, S. S. Kale, C. D. Lokhande, S.-H. Han, and O.-S. Joo, *Preparation and characterization of amorphous manganese sulfide thin films by SILAR method*, Mat. Res. Bulletin **42** (2007) 1565.
- [13] B. J. Skromme, Y. Zhang, D. J. Smith, and S. Sivananthan, *Growth and characterization of pseudomorphic single crystal zinc blende MnS*, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 2690.
- [14] L. David, C. Bradford, X. Tang, T. Graham, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Growth of zinc blende MnS and MnS heterostructures by MBE using ZnS as a sulfur source*, J. Crystal Growth **251** (2003) 591.
- [15] K. A. Prior, C. Bradford, L. David, X. Tang, and B. C. Cavenett, *Growth by MBE and characterization of metastable group II sulphides*, PSS (b) **241** (2004) 463.
- [16] E. Müller and W. Gebhardt, *Position and lifetime of photoluminescence in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ and $Zn_{1-x}Mn_xTe$* , PSS (b) **137** (1986) 259.
- [17] W. Heimbrodt, C. Benecke, O. Goede, and H. E. Gumlich, *Optical effects due to antiferromagnetic spin-ordering in $(Cd,Mn)S$ at highest Mn concentrations*, PSS (b) **154** (1989) 405.
- [18] J. Sólyom, *Fundamentals of the physics of solids ,Volume 1*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2002).
- [19] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wiss.Verlag (2006).
- [20] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*, Oxford University Press (2007).
- [21] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*, Cambridge university press (2010).
- [22] H.-J. V. Leeuwen, *Problemes de la Théorie électronique du Magnétisme*, Jour. Phys. Radium **2** (1921) 361.
- [23] S. L. O'Dell and R. K. P. Zia, *Classical and semiclassical diamagnetism: A critique of treatment in elementary texts*, Amer. J. Phys. **54** (1986) 32.
- [24] W. Heisenberg, *Zur Theorie des Ferromagnetismus*, Z. f. Phys. A **49** (1928) 619.
- [25] W. Xiong, H. Zhang, L. Vitos, and M. Selleby, *Magnetic phase diagram of the Fe-Ni system*, Act. Mat. **59** (2011) 521 .
- [26] L. Passell, O. W. Dietrich, and J. Als-Nielsen, *Neutron scattering from the Heisenberg ferromagnets EuO and EuS. I. The exchange interactions*, Phys. Rev. B **14** (1976) 4897.
- [27] P. D. Desai, *Thermodynamic properties of nickel*, Int.l J. Thermophys. **8** (1987) 763.
- [28] O. Goede and W. Heimbrodt, *Optical Properties of (Zn, Mn) and (Cd, Mn) chalcogenide mixed crystal and superlattices*, PSS (b) **146** (1988) 11.
- [29] V. Weinhold, *Optische Untersuchungen von MnS als Randkomponente der semimagnetischen Halbleitermischkristalle $(Zn,Mn)S$ und $(Cd,Mn)S$* , Dissertation, Humboldt Universität Berlin (1991).

- [30] W. S. Carter, *The specific heat of two polymorphic forms of mananous sulphides and the inferred possibility of antiferromagnetic ordering in stacking faults*, Proc. Phys. Soc. **76** (1960) 969.
- [31] L. Jansen, R. Ritter, and E. Lombardi, *Exchange perturbation treatment of magnetic ordering in the three solid modifications of manganous sulfide*, Physica **71** (1974) 425 .
- [32] H. G. F. Winkler, *Hundert Jahre Bravais Gitter*, Naturwissenschaften **37** (1950) 385.
- [33] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg New York (2005).
- [34] J. K. Furdyna, *Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism*, J. Appl. Phys. **53** (1982) 7637.
- [35] W. Heimbrodt and P. J. Klar, *Magnetic semiconductor nanostructures*, ENN **4** (2004) 835.
- [36] Y. Q. Yang, P. H. Keesom, J. K. Furdyna, and W. Giriat, *Magnetic susceptibility and the spin-glass transition of $Cd_{1-x}Mn_xS$ and $Zn_{1-x}Mn_xS$ at low temperatures*, J. Sol. Stat. Chem. **49** (1983) 20 .
- [37] H. J. M. Swagten, A. Twardowski, W. J. M. de Jonge, M. Demianiuk, and J. K. Furdyna, *Magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xS$* , Sol. Stat. Comm **66** (1988) 791.
- [38] J. K. Furdyna, *Diluted magnetic semiconductor*, J. Appl. Phys. **64** (1988) R29.
- [39] J. W. Allen, G. Lucovsky, and J. J. C. Mikkelsen, *Optical properties and electronic structure of crossroads material MnTe*, Sol. Stat. Phys. **24** (1977) 367.
- [40] B. Morosin, *Exchange Striction Effects in MnO and MnS*, Phys. Rev. B **1** (1970) 236.
- [41] I. Ishibe, Y. Nabetani, T. Kato, and T. Matsumoto, *MBE growth and RHEED characterization of MnSe/ZnSe superlattices on GaAs (1 0 0) substrates*, J. Crystal Growth **214/215** (2000) 172.
- [42] S. Durbin, S. O. J. Han, M. Kobayashi, D. R. M. R. L. Gunshor, Q. Fu, N. Pelekanos, A. V. Nurmikko, J. G. D. Li, and N. Otsuka, *Zinc-blende MnTe: Epylayers and quantum well structure*, Appl. Phys. Lett. **55** (1989) 2087.
- [43] M. Meschke, *Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften kubischer Antiferromagneten*, Dissertation, TU Berlin (2001).
- [44] T. Kurz, *Elektronenspinresonanz in Nanoskaligen Systemen*, Dissertation, Universität Augsburg (2005).
- [45] T. M. Giebultowicz, W. Faschinger, V. Nunez, P. Klosowski, G. Bauer, H. Sitter, and J. K. Furdyna, *Antiferromagnetic spin ordering and interlayer magnetic correlation in MnTe/CdTe superlattices*, J. Crystal Growth **138** (1994) 877.
- [46] M. A. Ruderman and C. Kittel, *Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons*, Phys. Rev. **96** (1954) 99.

- [47] H. A. Kramers, *L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique*, Physica **1** (1934) 182 .
- [48] P. W. Anderson, *Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction*, Phys. Rev. **79** (1950) 350.
- [49] J. Kanamori, *Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals*, J. Phys. Chem. Solids **10** (1959) 87.
- [50] L. Bartel, *Stability of f.c.c. type-2 antiferromagnetic ordering and comments on the calculation of exchange constants: Application to MnO, α -MnS, NiO, GdP and GdAs*, Sol. Stat. Comm. **11** (1972) 55 .
- [51] H. A. Leupold, G. J. Iafrate, F. Rothwarf, J. T. Breslin, D. Edmiston, and T. R. AuCoin, *Low-temperature specific heat anomalies in the group V transition metals*, J. Low Temp. Phys. **28** (1977) 241.
- [52] W. Buckel and R. Kleiner, *Supraleitung : Grundlagen und Anwendungen*, Weinheim: Wiley-VCH (2004).
- [53] J. Gunn, *Microwave oscillations of current in III-V semiconductors*, Sol. Stat. Comm **1** (1963) 88 .
- [54] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, Nature **359** (1992) 710.
- [55] F. J. Brieler, P. Grundmann, M. Fröba, L. Chen, P. J. Klar, W. Heimbrodt, H.-A. K. von Nidda, T. Kurz, and A. Loidl, *Formation of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ Nanowires within Mesoporous Silica of Different Pore Sizes*, J. Am. Chem. Soc. **126** (2004) 797.
- [56] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures*, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 6024.
- [57] F. J. Brieler, P. Grundmann, M. Fröba, L. Chen, P. J. Klar, W. Heimbrodt, H.-A. K. von Nidda, and A. L. T. Kurz, *Comparison of the Magnetic and Optical Properties of Wide-Gap (II, MN)VI Nanostructures Confined in Mesoporous Silica*, Eur. J. Inorg. Chem. **2005** (2005) 3597.
- [58] T. Kurz, L. Chen, F. J. Brieler, P. J. Klar, H.-A. K. von Nidda, M. Fröba, W. Heimbrodt, and A. Loidl, *Minimal number of atoms to constitute a magnet: Suppression of magnetic order in spherical MnS nanoparticles*, Phys. Rev. B **78** (2008) 132408.
- [59] K. Shahzad, D. J. Olego, and C. G. V. de Walle, *Optical characterization and band offsets in $\text{ZnSe-ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ strained-layer superlattices*, Phys. Rev. B **38** (1988) 1417.
- [60] M. Cardona, *Fundamental Reflectivity Spectrum of Semiconductors with Zinc-Blende Structure*, J. Appl. Phys. **32** (1961) 2151.

- [61] J. Mašek, J. Kudrnovský, and F. Máca, *Lattice constant in diluted magnetic semiconductors (Ga,Mn)As*, Phys. Rev. B **67** (2003) 153203.
- [62] D. D. Sell, H. C. Casey, and K. W. Wecht, *Concentration dependence of the refractive index for n- and p-type GaAs between 1.2 and 1.8eV*, J. Appl. Phys. **45** (1974) 2650.
- [63] C. Bradford, C. B. O'Donnell, B. Urbaszek, A. Balocchi, C. Morhain, and K. A. Prior, *Growth of zinc blende MgS/ZnSe single quantum wells by molecular-beam epitaxy using ZnS as a sulphur source*, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 3929.
- [64] L. David, X. Tang, G. Beamson, D. Wolverson, K. A. Prior, and B. C. Cavenett, *Characterization of heterostructures containing MnS grown by MBE*, PSS (b) **241** (2004) 471.
- [65] L. Corliss, N. Elliott, and J. Hastings, *Magnetic Structures of the Polymorphic Forms of Manganous Sulfide*, Phys. Rev. **104** (1956) 924.
- [66] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, *Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO₃ (R = Y, Yb, and Lu)*, Phys. Rev. B **64** (2001) 104419.
- [67] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan, *Band parameters for III/V compound semiconductors and their alloys*, J. Appl. Phys. **89** (2001) 5815.
- [68] H. Schläfer and G. Gliemann, *Einführung in die Ligandefeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig K.-G. (1967).
- [69] Y. Tanabe and S. Sugano, *On the absorption spectra of complex ions*, J. Phys. Soc. Japan **9** (1954) 753, 766.
- [70] L. Orgel, *Spectra of transition-metal complexes*, J. Chem. Phys. **23** (1955) 1004.
- [71] D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals Part I. Molecular Crystals*, Sol. Stat. Phys. **8** (1959) 1.
- [72] D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals Part II. Spectra of Ions in Crystals: Part II. Spectra of Ions in Crystals*, Sol. Stat. Phys. **9** (1959) 399.
- [73] L. Wang, S. Sivananthan, R. Sporken, and R. Caudano, *Interface properties and valence-band discontinuity of MnS/ZnSe heterostructures*, Phys. Rev. B **54** (1996) 2718.
- [74] W. Heimbrodt, O. Goede, T. Köpp, R. Enderlein, M. Pessa, and J. Lilja, *Optical study of ZnSe and (Zn,Mn)Se MBE layers on GaAs*, J. Crystal Growth **101** (1990) 705.
- [75] B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping*, Phys. Rev. B **37** (1988) 10244.
- [76] L. Chen, P. J. Klar, W. Heimbrodt, L. David, C. Bradford, and K. A. Prior, *Optical spectroscopy on metastable zincblende MnS/ZnSe heterostructures*, AIP Conf. Proc. **893** (2007) 1179.

- [77] T. Förster, *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, Ann. Phys. **2** (1948) 55.
- [78] T. Förster, *Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Übergangs von Elektronenanregungsenergie*, Z. f. Naturforschung **4a** (1949) 321.
- [79] K. B. Eisenthal and S. Siegel, *Influence of Resonance Transfer on Luminescence Decay*, J. Chem. Phys. **41** (1964) 652.
- [80] P. D. Visschere and K. Neyts, *Concentration quenching and luminescent decay in AC thin-film ZnS:Mn electroluminescent devices*, J. Lumi. **52** (1992) 313.
- [81] L. Chen, T. Niebling, W. Heimbrodtt, D. Stichtenroth, C. Ronning, and P. J. Klar, *Dimensional dependence of dynamics of the Mn 3d⁵ luminescence in (Zn,Mn)S nanowires and nanobelts*, Phys. Rev. B **76** (2007) 115325.
- [82] L. Chen, F. J. Brieler, M. Fröba, P. J. Klar, and W. Heimbrodtt, *Quantitative description of the temporal behaviour of the internal Mn 3d⁵ luminescence in ensembles of Zn_{0.99}Mn_{0.01}S quantum dots*, Phys. Rev. B **75** (2007) 241303.
- [83] L. Chen, T. Niebling, W. Heimbrodtt, P. J. Klar, D. Stichtenoth, and C. Ronning, *Transfer and Dynamics of the Mn 3d⁵ Luminescence in Low Dimensional (Zn,Mn)S Nanostructures*, J. Kor. Phys. Soc. **53**, (2008) 2830.
- [84] M. Yokota and O. Tanimoto, *Effects of Diffusion on Energy Transfer by Resonance*, J. Phys. Soc. Jpn. **22** (1967) 779.
- [85] O. Goede and D. D. Thong, *Energy transfer processes in (Zn,Mn)S mixed crystals*, PSS (b) **124** (1984) 343.
- [86] L. Chen, W. Heimbrodtt, P. J. Klar, M. Fröba, C. Ronning, and H.-A. K. von Nidda, *Optical and magnetic properties of quasi one-dimensional dilute magnetic ZnMnS and antiferromagnetic MnS*, PSS (b) **247** (2010) 2522.
- [87] M. S. Seehra and R. D. Groves, *Blue shifts of the optical transitions in MnO below T_N*, J. Phys. C: Solid State Phys. **16** (1983) L411.
- [88] W. Heimbrodtt, C. Benecke, O. Goede, and H. E. Gumlich, *Optical study of the antiferromagnetic phase Transition in (Cd,Mn)S at highest Mn concentration*, J. Crystal Growth **101** (1990) 911.
- [89] N. Samarth, P. Klosowski, H. Luo, T. Giebultowicz, J. K. Furdyna, J. J. Rhyne, B. E. Larson, and N. Otsuka, *Antiferromagnetism in ZnSe/MnSe strained-layer superlattices*, Phys. Rev. B **44** (1991) 4701.
- [90] T. M. Giebultowicz, P. klosowski, J. J. Rhyne, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Fudyna, *Incommensurable antiferromagnetic order in strained layer MnSe/ZnTe superlattices*, Physica B **180** (1992) 485.

- [91] T. M. Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J. K. Furdyna, and J. J. Rhyne, *Neutron-diffraction studies of zinc-blende MnTe epitaxial films and MnTe/ZnTe superlattices: The effect of strain and dilution on a strongly frustrated fcc antiferromagnet*, Phys. Rev. B **48** (1993) 12817.
- [92] J. Franck, *Elementary processes of photochemical reactions*, Trans. Faraday Soc. **21** (1926) 536.
- [93] E. Condon, *A Theory of Intensity Distribution in Band Systems*, Phys. Rev. **28** (1926) 1182.
- [94] E. U. Condon, *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules*, Phys. Rev. **32** (1928) 858.
- [95] K. Huang and A. Rhys, *Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres*, Proc. Roy. Soc. **A204** (1950) 406.
- [96] M. Lax, *The Franck-Condon Principle and its application to crystals*, J. Chem. Phys. **20** (1952) 1752.
- [97] T. H. Keil, *Shapes of Impurity absorption bands in solids*, Phys. Rev. **140** (1965) A 601.
- [98] M. M. Moriwaki, W. M. Becker, W. Gebhardt, and R. R. Galazka, *Study of the 2.0-eV photoluminescence band in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semiconductor alloys*, Phys. Rev. B **26** (1982) 3165.
- [99] W. G. Nilsen, *Raman spectrum of cubic ZnS*, Phys. Rev. **182** (1969) 838.
- [100] S. Biernacki, M. Kutrowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, and J. Kossut, *Temperature variation of the Mn^{2+} luminescence spectra in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$* , Semicond. Sci. Technol. **11** (1996) 48.
- [101] J. F. MacKay, W. M. Becker, J. Spalek, and U. Debska, *Temperature and magnetic-field dependence of the Mn^{2+} ${}^4\text{T}_1({}^4\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1({}^6\text{S})$ photoluminescence band in $\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Se}$* , Phys. Rev. B **42** (1990) 1743.
- [102] R. R. Reeber, *Thermal expansion of some group IV elements and ZnS*, PSS (a) **32** (1975) 321.
- [103] E. S. Gaffney, *Spectra of tetrahedral Fe^{2+} in MgAl_2O_4* , Phys. Rev. B **8** (1973) 3484.
- [104] V. Großmann, M. Behringer, H. Heinke, and D. Hommel, *Temperature-dependent measurements in ZnSe heterostructures by high-resolution X-ray diffraction*, J. Crystal Growth **184/185** (1998) 100.
- [105] D. R. Huffman, *Total Intensities of Some Crystal Field Transitions in MnO and MnS Related to the Antiferromagnetism*, J. Appl. Phys. **40** (1969) 1334.
- [106] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems*, J. Phys. C **6** (1973) 1181.

- [107] F. den Broeder, W. Hoving, and P. Bloemen, *Magnetic anisotropy of multilayers*, MMM **93** (1991) 562 .
- [108] W. Nolting, *Quantentheorie des Magnetismus, Tl. 2, Modelle*, Teubner Verlag (1997).
- [109] M. Farle, *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*, Rep. Prog. Phys. **61** (1998) 755.
- [110] H. J. M. de Groot and L. J. de Jongh, *Phase diagrams of weakly anisotropic Heisenberg antiferromagnets: III. Nonlinear excitations and random fields in quasi 2-dimensional systems*, Sol. Stat. Comm **56** (1985) 7 .
- [111] H. J. M. de Groot and L. J. D. Jongh, *Phase diagrams of weakly anisotropic Heisenberg antiferromagnets, nonlinear excitations (solitons) and random-field effects*, Physica B+C **141** (1986) 1.
- [112] D. P. Landau and K. Binder, *Phase diagrams and critical behavior of a two-dimensional anisotropic Heisenberg antiferromagnet*, Phys. Rev. B **24** (1981) 1391.
- [113] L. de Jongh, H. Brom, H. de Groot, T. Hijmans, and W. Korving, *Field-induced transitions in low-dimensional antiferromagnets and in a spin-peierls system*, MMM **54-57** (1986) 1447 .
- [114] K. Binder and D. P. Landau, *Critical properties of the two-dimensional anisotropic Heisenberg model*, Phys. Rev. B **13** (1976) 1140.
- [115] H. R. O'Neal and N. E. Phillips, *Low-Temperature Heat Capacities of Indium and Tin*, Phys. Rev. **137** (1965) A748.
- [116] E. A. Eliseev, A. N. Morozovska, M. D. Glinchuk, B. Y. Zaulychny, V. V. Skorokhod, and R. Blinc, *Surface-induced piezomagnetic, piezoelectric, and linear magnetoelectric effects in nanosystems*, Phys. Rev. B **82** (2010) 085408.
- [117] D. Ivannikov, M. Biberacher, H.-A. Krug von Nidda, A. Pimenov, A. Loidl, A. A. Mukhin, and A. M. Balbashov, *High-field ESR spectroscopy of the spin dynamics in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \leq 0.175$)*, Phys. Rev. B **65** (2002) 214422.
- [118] H.-A. Krug von Nidda, L. E. Svistov, M. V. Eremin, R. M. Eremina, A. Loidl, V. Kataev, A. Validov, A. Prokofiev, and W. Aßmus, *Anisotropic exchange in LiCuVO_4 probed by ESR*, Phys. Rev. B **65** (2002) 134445.
- [119] N. H. Long, M. Ogura, and H. Akai, *Design of half-metallic ferrimagnets: Doped MnX ($X = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$)*, J. Appl. Phys. **106** (2009) 123905.
- [120] I. Sorokina, E. Sorokin, S. Mirov, V. Fedorov, V. Badikov, V. Panyutin, A. Di Lieto, and M. Tonelli, *Continuous-wave tunable $\text{Cr}^{2+}:\text{ZnS}$ laser*, Appl. Phys. B: Lasers and Optics **74** (2002) 607, 10.1007/s003400200845.
- [121] I. T. Sorokina, *Cr^{2+} -doped II-VI materials for lasers and nonlinear optics*, Opt. Mat. **26** (2004) 395 , third International Symposium on Lasers and Nonlinear Optical Materials (ISLNOM-3).

- [122] N. A. Vlasenko, P. F. Oleksenko, Z. L. Denisova, M. O. Mukhlyo, and L. I. Veligura, *Cr-related energy levels and mechanism of Cr^{2+} ion photorecharge in ZnS:Cr* , PSS (b) **245** (2008) 2550.
- [123] H. Pradella and U. W. Pohl, *Luminescence of the Cr^+ Centre in ZnSe* , PSS (b) **141** (1987) K143.
- [124] S. Bhaskar, P. S. Dobal, B. K. Rai, R. S. Katiyar, H. D. Bist, J.-O. Nday, and A. Burger, *Photoluminescence study of deep levels in Cr-doped ZnSe* , J. Appl. Phys. **85** (1999) 439.
- [125] M. U. Lehr, B. Litzenburger, J. Kreissl, U. W. Pohl, H. R. Selber, H.-J. Schulz, A. Klimakow, and L. Worschech, *Identification of near-infrared Cr^{2+} luminescence in ZnSe* , J. Phys: Cond. Mat. **9** (1997) 753.
- [126] M. Godlewski, M. Surma, V. Y. Ivanov, and T. P. Surkova, *Mechanisms of radiative and nonradiative recombination in ZnSe:Cr and ZnSe:Fe* , Low Temp. Phys. **30** (2004) 891.
- [127] G. Grebe and H.-J. Schulz, *Interpretation of Excitation Spectra of ZnS:Cr^{2+} by Fitting the Eigenvalues of the Tanabe-Sugano Matrices*, physica status solidi (b) **54** (1972) K69.
- [128] G. Grebe, G. Roussos, and H. J. Schulz, *Cr^{2+} excitation levels in ZnSe and ZnS* , J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **9** (1976) 4511.
- [129] C. S. Kelley and F. Williams, *Optical Absorption Spectra of Chromium-Doped Zinc Sulfide Crystals*, Phys. Rev. B **2** (1970) 3.
- [130] K. Yao, G. Gao, Z. Liu, and L. Zhu, *Half-metallic ferromagnetism of zinc-blende CrS and CrP : a first-principles pseudopotential study*, Sol. Stat. Comm **133** (2005) 301.
- [131] G. I. Makovetskii and G. M. Shakhlevich, *Magnetic properties of the $\text{CrS}_{1-x}\text{Se}_x$ system*, PSS (a) **47** (1978) 219.
- [132] D. Hobbs and J. J. Hafner, *Magnetism and magneto-structural effects in transition-metal sulphides*, J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 8197.
- [133] C. E. Mortimer and U. Müller, *Das Basiswissen der Chemie*, Georg Thieme Verlag (2003).

D. Tabellenverzeichnis

2.1. Ferromagnetische Materialien und deren Curie-Temperaturen	8
2.2. Antiferromagnetische Materialien und deren Néel-Temperaturen	12
3.1. Materialparameter der Manganchalkogenide bei Raumtemperatur	25
5.1. Materialparameter bei Raumtemperatur der für die Epitaxie verwendeten Substanzen	46
5.2. Probenparameter der in ZnSe eingebetteten Schichten	47
5.3. Probenparameter der in MgS eingebetteten Schichten	48
5.4. MnS-Eigenschaften	48
5.5. Aufspaltung der Zustände der freien d-Elektronen in einem kubischen Kristallfeld oktaedrischer O_h - bzw. tetraedrischer T_d -Symmetrie	50
5.6. Diffusionskonstanten der Nanopartikel	62
5.7. Diffusionskonstanten der in ZnSe eingebetteten MnS-Schichten	64
5.8. Diffusionskonstanten der in MgS eingebetteten MnS-Schichten	68
5.9. Parameter der Elektron-Phonon-Wechselwirkung in den MnS-Schichten sowie den (Zn,Mn)S-Proben	80
6.1. Probenparameter der MnCrS-Schichtsysteme	107
6.2. Phasenübergangstemperaturen des MnCrS-Materialsystems für verschie- dene Chromkonzentrationen	121
B.1. T_1 und T_2 Energiematrizen der d^5 -Konfiguration in einem kubischen Kris- tallfeld	iv
B.2. Kristallfeldunabhängige d-Zustände	v

E. Abbildungsverzeichnis

2.1.	Brillouin-Funktion	6
2.2.	Paramagnetische Suszeptibilität	7
2.3.	Ferromagnetische Ordnung	9
2.4.	Grafische Ermittlung der Curie-Temperatur	10
2.5.	Ferromagnetische Suszeptibilität	11
2.6.	Antiferromagnetische Ordnung	12
2.7.	Antiferromagnetische Suszeptibilität	14
2.8.	Schematische Magnetisierung in der antiferromagnetischen Phase	15
2.9.	Ferrimagnetische Ordnung	16
2.10.	Ferrimagnetische Suszeptibilität	17
3.1.	Kristalline Anordnung	20
3.2.	Gitterstrukturen	20
3.3.	Bandstruktur am Γ -Punkt	21
3.4.	Verdünnt magnetische Halbleiter	23
3.5.	(Zn,Mn)S Phasendiagramm in Abhängigkeit des Mn-Gehalts	24
3.6.	Bandlücke der verdünnt magnetischen Halbleitern	25
3.7.	Dreieckgitter	26
3.8.	Magnetische Einheitszellen	27
3.9.	RKKY-Wechselwirkung	29
3.10.	Superaustausch	29
3.11.	\mathcal{J}_{nnn} vs. \mathcal{J}_{nn}	31
4.1.	Verschiedene Übergänge im Festkörper: Photolumineszenz	33
4.2.	Zeitaufgelöste Spektroskopie: Messanordnung	35
4.3.	Zeitaufgelöste Spektroskopie: Messmodus	36
4.4.	Magneto-optische Spektroskopie: Messanordnung	37
4.5.	Anregungsspektroskopie: Messanordnung	38
4.6.	SQUID-Ring	39
4.7.	SQUID: Messanordnung	40
4.8.	ESR: Messanordnung	42
5.1.	Mesoporöse Silicate: Porendurchmesser	44
5.2.	Mesoporöse Silicate: TEM-Aufnahme	45
5.3.	MBE-Schichten: Schematische Darstellung	46
5.4.	MBE-Schichten: TEM-Aufnahme	47
5.5.	Allgemeines Spektrum der MBE gewachsenen MnS-Schichten	49
5.6.	Konfiguration der Mn 3d-Elektronen im Grund- und angeregten Zustand	50
5.7.	Kristallfeldabhängigkeit der Mn 3d-Niveaus	51

5.8. PLE-Spektrum der 8.3 nm dicken MnS-Probe	52
5.9. Mn-Lumineszenz der MBE Schichten	53
5.10. Mn-Lumineszenz der Nanopartikel	54
5.11. Schematische Darstellung des Energietransfers	55
5.12. Manganbande bei verschiedenen Anregungsenergien	56
5.13. Temporale Entwicklung der Manganlumineszenz bei verschiedenen Anregungsenergien	57
5.14. Abklingkurven der Mangan 3d-Lumineszenz bei verschiedenen Porendurchmessern der Nanopartikel	61
5.15. Diffusionskonstanten der Nanopartikel	62
5.16. Abklingkurven der Mangan 3d-Lumineszenz bei verschiedenen Schichtdicken der in ZnSe eingebetteten MBE-MnS-Proben	64
5.17. Diffusionskonstanten der in ZnSe eingebetteten MBE-Schichten	65
5.18. Modell zur Anpassung des Diffusionskonstanteverlaufs der epitaktisch hergestellten MnS-Proben	66
5.19. Abklingkurven der in MgS eingebetteten MnS-Schichten	67
5.20. Temperaturabhängige trPL-Messung an der 1.8 nm und 8.3 nm dicken in ZnSe eingebetteten MnS-Schicht	69
5.21. Temperaturabhängigkeit der Manganlumineszenz einer Zinkblende- und NaCl-Struktur	72
5.22. Energierelaxation der Mangan 3d-Zustände in Molekularfeldnäherung	73
5.23. Einfluss der Verspannung auf die Phasenübergangstemperatur	75
5.24. Temperaturabhängige Messungen der charakteristischen Manganemission an Zinkblende-(Zn,Mn)S-Kristallen mit verschiedenen Mangankonzentrationen	77
5.25. Franck-Condon-System	78
5.26. Temperaturabhängige Absorptionsmessungen an einer α -MnS-Struktur	82
5.27. Bestimmung des Gittereinflusses auf die Manganübergangsenergien in der α -MnS-Probe	83
5.28. Temperaturabhängige Messung der Mn-Lumineszenz an den in ZnSe eingebetteten MnS-Filmen	86
5.29. Temperaturabhängige Messung der Mn-Lumineszenz an den in MgS eingebetteten MnS-Filmen	87
5.30. Néel-Temperatur und ΔE_{Total} der MnS-Filme in Abhängigkeit der Proben- dicke	88
5.31. Magnetfeldabhängige Messungen der Manganlumineszenz an der 8.3 nm dicken MnS-Schicht	91
5.32. Magnetfeldabhängige Messungen der Manganlumineszenz an der 1.8 nm dicken MnS-Schicht	92
5.33. MnS-Phasendiagramm	93
5.34. Hysteresekurve der 8.3 nm dicken MnS-Probe	97
5.35. Magnetisierung der 1.8 nm und 8.3 nm dicken MnS-Schicht	98
5.36. Magnetfeldabhängige Messung der Magnetisierung an einer 1.8 nm dicken MnS-Schicht	100
5.37. ESR-Signale für verschiedene Temperaturen der 1.8 nm dicken MnS-Probe	101
5.38. Suszeptibilität und Resonanzfelder der 1.8 nm dicken MnS-Schicht	103

5.39. Winkelabhängige Darstellung von ESR-Linien des 1.8 nm dicken MnS-Films für verschiedene Temperaturen	104
5.40. Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes einer 1.8 nm dicken MnS-Schicht .	105
6.1. TEM-Aufnahme der MnCrS-Probe mit 49% Chromanteil (HWA1843)	108
6.2. Allgemeines Spektrum der MBE gewachsenen MnCrS-Schichten	109
6.3. PLE-Spektren der MnCrS-Proben	110
6.4. Abschätzung der Chromkonzentration der mit „u.K.“ gekennzeichneten Probe	111
6.5. MnCrS Bandlückensignal in der Anregungsspektroskopie	112
6.6. Abklingkurven der Manganlumineszenz der MnCrS-Schichtsysteme	114
6.7. Zeitaufgelöste Messung der niederenergetischen Emissionslinien des MnCrS	116
6.8. Transienten der MnCrS Probe mit 28 % Chromanteil	117
6.9. Spektren der Manganlumineszenz einer 28 und 68 %-igen MnCrS-Probe bei verschiedenen Temperaturen	119
6.10. Temperaturentwicklung des Mangan 3d-Übergangs der MnCrS-Schichten .	120
6.11. Magnetisierungskurven der MnCrS-Schichtsysteme bei verschiedenen externen Magnetfeldern parallel zu Probenoberfläche	122
6.12. SQUID: Übergangstemperaturen in Abhängigkeit der Chromkonzentration	123
A.1. Spektren der bei der Anregungsspektroskopie verwendeten Lichtquellen .	i
B.1. Kristallfeldaufspaltung in tetraedrischer sowie oktaedrischer Umgebung .	iii

F. Wissenschaftliche Beiträge

Veröffentlichungen

- M. Demper, W. Heimbrodtt, C. Bradford, and K. A. Prior, *Optical measurements of field-induced phenomena of the magnetic phase transition in quasi 2D MnS layers grown by MBE*, J. Nanopart. Res. **13** (2011) 5635.
- M. Demper, L. Chen, H.-A. Krug von Nidda, C. Bradford, A. Loidl, K. A. Prior, and W. Heimbrodtt, *Magnetic field induced changes of the magnetic phase transition in metastable zinc blende MnS layers grown by MBE*, Physica Status Solidi (c) **6** (2010) 1636.
- M. Demper, L. Chen, C. Bradford, K. Prior, and W. Heimbrodtt, *Dimensional dependence of the energy transfer in MBE grown MnS layers*, Solid State Comm. **150** (2010) 1092.

Poster und Vorträge

DPG-Frühjahrstagung

- Poster: DPG-Frühjahrstagung 2009 Dresden Sektion Kondensierte Materie: M. Demper, L. Chen, C. Bradford, H.-A. Krug von Nidda, K. A. Prior, A. Loidl, and W. Heimbrodtt, *Optical and magnetic properties of MnS in low dimensions*.
- Poster: DPG-Frühjahrstagung 2010 Regensburg Sektion Kondensierte Materie: M. Demper, L. Chen, C. Bradford, H.-A. Krug von Nidda, K. A. Prior, A. Loidl, and W. Heimbrodtt, *Magnetic field induced changes of the magnetic phase transition in metastable zinc blende MnS layers grown by MBE*.
- Vortrag: DPG-Frühjahrstagung 2011 Dresden Sektion Kondensierte Materie: M. Demper, C. Bradford, K. A. Prior, and W. Heimbrodtt, *Optical studies of magnetic field induced phenomena in MBE grown MnS layer*.

Internationale Konferenzen

- Poster: International Conference on Nanoscale Magnetism 2010, Istanbul, Türkei: M. Demper, C. Bradford, K. A. Prior, and W. Heimbrodtt, *Optical measurements of field induced anomalies of the magnetic phase transition in quasi 2D MnS layers grown by MBE*.

- Poster: International Conference on II-VI Compounds 2009, St. Petersburg, Russland
M. Demper, L. Chen, C. Bradford, H.-A. Krug von Nidda, K. A. Prior, A. Loidl, and W. Heimbrodtt, *Optical and magnetic properties of zinc blende MnS in case of 3D-2D transition.*

Seminare im Rahmen des EGCs: Electron-Electron Interactions in Solids

- Poster: Riezlern, Österreich 2008:
M. Demper, L. Chen, F.J. Brieler, C. Bradford, P. J. Klar, H.-A. Krug von Nidda, K. A. Prior, M. Fröba, A. Loidl, and W. Heimbrodtt, *Optical and magnetic properties of MnS in low dimensions.*
- Vortrag: Rackéve, Ungarn 2009:
M. Demper, and W. Heimbrodtt, *Optical and magnetic properties of Mn-chalcogenides grown by MBE.*
- Vortrag: Riezlern, Österreich 2010:
M. Demper, and W. Heimbrodtt, *Field induced phenomena in the magnetic phase of MnS-An optical point of view.*

G. Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich noch ganz herzlich bei allen Menschen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit in vielfacher Hinsicht unterstützt haben.

- Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wolfram Heimbrod, der mich in seine Arbeitsgruppe aufgenommen hat und in seiner Eigenschaft als Betreuer den Fortgang meiner Arbeit mit großem Interesse begleitete. Nicht zuletzt durch die zahlreichen motivierenden und aufschlussreichen Diskussionen mit ihm konnten für meine Arbeit einige Wichtige Ideen initiiert werden.
- Priv.-Doz. Dr. Hans-Albrecht Krug von Nidda aus der Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Alois Loidl des Lehrstuhls für Experimentalphysik V der Universität Augsburg möchte ich zum einen für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und zum anderen für die informativen Kurzforschungsaufenthalte danken, die mir einen detaillierten Einblick in die Welt der magnetischen Messverfahren lieferten. Danken möchte ich auch Jan Kehrle des Lehrstuhls für Experimentalphysik II der Universität Augsburg, der für die Charakterisierung der verschiedenen Proben zahlreiche TEM-Aufnahmen angefertigt hat.
- Für die Herstellung und Bereitstellung der vorliegenden Proben möchte ich Dr. Kevin A. Prior und seinem Team von der Heriot-Watt Universität in Edinburgh danken.
- Ebenfalls spreche ich Dr. Limei Klar, Dr. Martin Güngerich, Dr. Tobias Niebling („Moritz“), Dr. Matthias Elm („Max“), Martin Schreiber, Björn Metzger, Samer Al-Azzaui, Sebastian Friede („Mike“), Uwe Kaiser („Ulle“), Robert Malinowski („RobRob“), Mathias Schulz („KevKev“), Sebastian Gies („Greg“), Michael Ullmer („Urmel“), Christian Karcher („Kasi“), Stephanie Jankowski („Fiffi“), Tobias Bertram („Toady“) und Jonatan Helzel („Jonny“) den derzeitigen sowie einigen ehemaligen Mitglieder der Arbeitsgruppe Heimbrod meinen herzlichen Dank für die vielfältige Unterstützung, die stets freundliche Zusammenarbeit und für das mehr als nur kollegiale Arbeitsklima aus.
- Auch den Kommilitonen meines Semesters - neben Stephanie Jankowski also nur noch Sebastian Imhof („Frank“) - möchte ich danken, da ohne die erfolgreiche Zusammenarbeit beim „Zettelrechnen“ oder in Lerngruppen für verschiedenste Prüfungen mein Studium sicher nicht so erfolgreich verlaufen wäre.
- Hermann Günter, Rüdiger Rink, allen übrigen Mitarbeitern der feinmechanischen Werkstatt sowie der Belegschaft des Elektroniklabors unter der Leitung von Dr. Mathias Born gilt ein besonderer Dank, für die stets kompetente, freundliche und unbürokratische Unterstützung in technischen Belangen, durch die das Arbeiten

im Labor erleichtert wurde.

- Marina Koch sowie Anne Ehlers möchte ich für ihre Hilfe in administrativen Angelegenheiten danken.
- Ein ganz herzliches Dankeschön geht auch an das europäischen Graduiertenkolleg (EGC) „Electron-Electron Interactions in Solids, Marburg-Budapest“ und dessen Sprechern Prof. Dr. Florian Gebhard und Prof. Dr. Dr. h. c. Peter Thomas für die finanzielle Förderung meiner Promotion sowie für die großzügige Erweiterung der Laborausstattung. Die zahlreichen Seminare im Rahmen des EGCs mit einer Fülle an ideenliefernden Diskussionen in vertrauter Runde haben einen großen Anteil an dem Erfolg meiner Arbeit gehabt.
- Ein ganz großer Dank gilt natürlich auch meinem gesamten familiären Umfeld dazu gehören Wolfgang, Christa, Nadine und Nils Demper sowie Timo und Judith Demper und nicht zu vergessen Elisabeth Schneider, die während meiner gesamten Studienzeit stets an dem Fortschritt meiner Arbeit interessiert waren.
- Zu guter Letzt gebührt der entscheidende Dank meinen Eltern Doris und Karlheinz Demper. Ohne deren Beistand und Unterstützung in vielerlei Hinsicht mein Studium und die Promotion sicher nicht möglich gewesen wäre.